



Translation of the Official Action of Korea

The present invention defined by claims 1 to 7 relates to a binder resin for toner comprising a polyester structure comprising a structure derived from carboxylic acid and a structure derived from alcohol, the resin comprising an element such as tin and titanium, and a structural units derived from isocyanate compound, as well as a toner.

Japanese Laid-open Publication No. 11-60703 (published on March 5, 1999, hereafter referred to as a Cited Invention 1) published prior to the filing of the present application, describes a binder resin and toner comprising a polyester resin and metal atom such as antimony, titanium, tin and the like, wherein the polyester resin comprising terephthalic acid component and isophthalic acid component, carboxylic acid and polyhydric alcohol component, as well as aliphatic diol component and the like.

The present invention and the Cited Invention 1 have the same feature on the point that the binder resin comprises polyester structure comprising a structure derived from carboxylic acid such as terephthalic acid/isophthalic acid and the like.

On the other hand, the present invention differ from cited invention 1 in that the polyester structure has the structural unit derived from isocyanate compound as a crosslinking agent, the THF-insoluble/soluble components is defined, and the glass transition point of the resin is defined.

However, it is disclosed in granted Korea Patent No. 279691 (February 1, 2001, hereafter referred to as a Cited Invention 2) published prior to the filing of the present application, a isocyanate is used as a crosslinking agent, and a THF-insoluble component has a specific effect. Furthermore, it is recognized that the glass transition point of the resin of the present invention is within the range which ordinary polyester resin has.

Therefore, a person skilled in the art could easily combine the Cited Inventions 1 and 2 and arrive at the present invention. Also, it is not recognized that the present invention has a remarkable effect that exceeds the prediction of a person skilled in the art. Therefore, the inventions defined by claims 1 to 7 are obvious for a person skilled in the art by applying the cited inventions 1 and 2.

발송번호: 9-5-2006-031526919
발송일자: 2006.05.29
제출기일: 2006.07.29

수신 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 풍링빌딩
8층(특허법인 원전)
특허법인 원전[특허법인 원전 임석재]
135-784

특허청 의견제출통지서

출원인명: 칭 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 (출원인코드: 519980663146)
주소: 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
대리인명: 칭 특허법인 원전
주소: 서울특별시 강남구 역삼동 823-1 풍림빌딩 8층(특허법인 원전)
지정된변리사: 특허법인 원전 임석재 외 2명

출 원 회 호 10-2004-7017895
수 품 명 칭 토너용 바인더 수지 및 토너

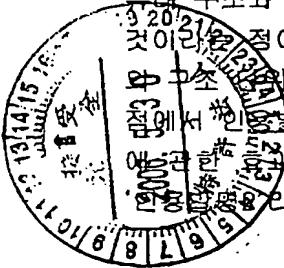
이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법 시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제7항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

- 야 래 -

본원 발명의 특허청구범위 제1항 내지 제7항에 기재된 발명은 카르복실산과 알코올 유래의 구조로 이루어진 폴리에스테르 구조를 가지는 바인더 수지로서 주석, 티탄등의 원소를 함유하며 이소시아네이트 화합물 유래의 구조단위를 가지는 토너용 바인더 수지와 토너에 관한 것이고, 본원 출원전 공개된 일본공개특허공보 특개평11-60703호(1999.3.5.: 이하 '인용 발명1'이라 한다.)는 테레프탈산과 이소프탈산 성분, 카르본산과 다가 알코올 성분, 지방족 디올 성분등으로 폴리에스테르 수지를 구성하고 안티온, 티탄, 주석등의 금속원자를 함유하는 바인더 수지 및 토너에 관한 것인 바, 양 발명은 테레프탈산/이소프탈산 등 카르복실산 유래 구조와 알코올 유래 구조로 이루어진 폴리에스테르 구조를 가지는 바인더 수지에 관한 것(2001.2.1. 등록)에서 구성이 동일하고, 다만 본원 발명은 가교제로 이소시아네이트 화합물 유래의 구조 단위를 가지고 THF 불용/가용 성분을 한정한 점과 수지의 유리 전이점등을 한정한 점에서 차이가 있으나, 가교제로 이소시아네이트를 사용한 것과 THF 불용성분에 관한 특수성에 대한 것은 본원 출원전 공개된 등록특허공보 제279691호(2001.2.1.: 이하 '인용 발명2'라 한다.)에 공지되었고, 수지의 유리 전이점등은 통상적인 폴리에스테르 수지가



갖는 명위 내의 것으로 인정되므로 당업자라면 인용발명1과 인용발명2를 단순 결합하여 별 다른 어려움 없이 구성 가능하며 예측하지 못할 만한 현저한 효과가 있는 것으로도 인정되지 않으므로 본원 발명의 특허청구범위 제1항 내지 제7항은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 인용발명1과 2로부터 용이하게 발명할 수 있습니다.

[첨 부]

첨부1 일본공개특허공보 특개평11-060703호(1999.03.05) 1부.

첨부2 등록특허공보 제279691호(2001.02.01) 1부. 끝.

특허청

2006.05.29
화학생명공학심사본부
정밀화학심사팀

심사관

서상용



심사관

이진용



<< 안내 >>

영세서 또는 도면 등의 보정서를 전자문서로 제출할 경우 매건 3,000원, 서면으로 제출할 경우 매건 13,000원의 보정료를 납부하여야 합니다.

보정료는 접수번호를 부여받아 이를 납부자번호로 "특허법 실용신안법 디지털보호법 및 상표법에 의한 특허료 등록료와 수수료의 징수규칙" 별지 제1호서식에 기재하여, 접수번호를 부여받은 날의 다음 날까지 납부하여야 합니다. 다만, 납부일이 공휴일(토요일, 일요일을 포함한다)에 해당하는 경우에는 그날 이후의 첫 번째 근무일까지 납부하여야 합니다.

보정료는 국고수납은행(대부분의 시중은행)에 납부하거나, 인터넷으로(www.giro.go.kr)로 납부할 수 있습니다. 다만, 보정서를 우편으로 제출하는 경우에는 보정료에 상응하는 통상환을 동봉하여 제출하시면 특허청에서 납부해드립니다.

기타 문의사항이 있으시면 ☎042-481-5576로 문의하시기 바랍니다.

서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터(☎1544-8080)로 문의하시기 바랍니다.

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

G03B 9/00

(45) 공고일자 2001년02월01일

(11) 등록번호 10-0279691

(24) 등록일자 2000년11월02일

(21) 출원번호 10-1998-0058676

(65) 공개번호 특1999-0063467

(22) 출원일자 1998년12월24일

(43) 공개일자 1999년07월26일

(30) 우선권주장

97-355562 1997년12월25일 일본(JP)

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이사 미다라미 휴지오

일본 도쿄도 오오마사무오마루초 3조메 30방 2고

(72) 발명자

오누마, 쪼또무

일본 가나가와현 요코하마시 도쓰까미 도쓰까미 436

다니끼와, 히로히데

일본 시즈오끼엔 순도군 나가이즈미조 나까또가리 342-1-비-305

후지모토, 미사미

일본 시즈오끼엔 순도군 나가이즈미조 나까또가리 342-1-비-205

후지모토, 히로유키

(74) 대리인

구영창, 장수길, 주성민

설사과 : 화성과

(54) 토너 및 화상 형성 방법

요약

높은 프로세스 속도에서도 우수한 정착 성능을 나타내는 본 발명의 토너는 결합제 수지, 왁스 및 척색제로 이루어진다. 토너는 특히, (a) 160°C에서 8.0×10^3 내지 1.2×10^4 Pa의 저장 모듈러스 G' (160°C), (b) 160°C에서 4.0×10^3 내지 6.0×10^3 Pa의 손실 모듈러스 G'' (160°C), (c) 160°C에서 0.1 내지 1.5의 손실 탄젠트 $\tan\delta$ (160°C) = G'' (160°C)/G' (160°C), (d) 190°C에서 6.0×10^3 내지 1.0×10^4 Pa의 저장 모듈러스 G' (190°C), (e) 190°C에서 2.0×10^3 내지 4.0×10^3 Pa의 손실 모듈러스 G'' (190°C), (f) 190°C에서 0.05 내지 1.2의 손실 탄젠트 $\tan\delta$ (190°C) = G'' (190°C)/G' (190°C), (g) G' (160°C)/G' (190°C) = 0.5 내지 2.0, 및 (h) $\tan\delta$ (160°C) > $\tan\delta$ (190°C)를 포함한 점탄성을 특징으로 한다.

도면도

도1

명세서

도면의 간략한 설명

도 1은 본 발명에 따른 토너의 점탄성을 나타내는 그래프이다.

도 2는 비교 토너의 점탄성을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 토너의 THF-가용성 성분에 대한 GPC 크로마토그램이다.

도 4는 본 발명에 따른 화상 형성 방법의 한 실시태양을 실시할 수 있는 화상 형성 장치의 도면이다.

도 5는 도 4에 나타낸 화상 형성 장치의 현상 영역의 확대도이다.

도 6은 본 발명에 따른 화상 형성 방법의 다른 실시태양을 실시할 수 있는 화상 형성 장치의 도면이다.

도 7은 본 발명에 따른 화상 형성 방법을 적용할 수 있는 프린터를 포함하는 팩시밀리 장치의 블록 디아그램이다.

도 8은 본 발명에 따른 토너의 제조에 사용하기 적합한 혼련기의 부분 개략도이다.

도 9는 혼련기에서 패들(paddle)의 상세도이다.

도 10은 혼련기의 측(screw) 부분에서 공급 측(S)의 도면이다.

도 11은 혼련 영역에서 전방 공급 패들(R)의 도면이다.

도 12는 혼련 영역에서 셀비 또는 비공급 패들(W)의 도면이다.

도 13은 혼련 영역에서 후방 공급 패플(L)의 도면이다.
 도 14는 본 발명에서 토너 제조에 적용 가능한 혼련기의 패플 배열의 도면이다.
 도 15는 실시예 1에서 사용된 혼련기의 패플 조합의 도면이다.
 도 16은 실시예 15에서 사용된 혼련기의 패플 조합의 도면이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1: 정전하상 보유 부재(감광 부재) 2: 기본 대전기
 4: 현상 슬리브 5: 광
 6: 노출 수단 7: 정착 장치
 8: 세정 블레이드 9: 현상 장치
 11: 자성 블레이드 12: 바이어스 전압 인가 수단
 13: 토너 15: 감광층
 16: 기판 21: 가열기
 22: 방전 수단 23: 자석
 P: 기록지 101: 감광 드럼
 103: 호퍼 104: 자성 토너
 105: 영구 자석 108: 현상 슬리브
 109: 바이어스 전압 인가 수단 111: 탄성 조절 블레이드
 113: 접촉 전사 수단 115: 광
 117: 정착 장치 118: 세정 수단
 119: 접촉 대전 수단

본명의 상세한 설명

본명의 목적

본명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자사진법, 정전 기록법, 자기 기록법 및 토너 젠틱법(Jetting)과 같은 화상 형성 방법에 사용하기 위한 토너에 관한 것이다. 또한 토너, 특히 열 정착법에 채택된 토너를 사용한 화상 형성 방법에 관한 것이다.

현재까지 미국 특허 제2,297,691호, 동 제3,666,363호 및 동 제4,071,361호에 기재된 것을 포함한 많은 전자사진법이 알려져 있다. 이를 방법에서는 일반적으로 정전 장상을 다양화 수단에 의해 광전도성 물질을 함유하는 감광 부재 상에 형성한 후, 토너로 장상을 현상하고, 생성된 토너상을 종이 등과 같은 전사 매체 상에 전사시킨 후, 원하는 바에 따라 증강 전사 부재를 통하여거나 그를 통하여 않고 가열, 가압, 또는 기울기 기압에 의해서, 또는 용매 증기를 사용하여 정착시켜, 정착된 토너상을 보유하는 카피 또는 프린트를 얻는다. 필요에 따라, 전사되지 않고 감광 부재 상에 남아있는 잔류 토너는 다양한 방법으로 제거한다. 연속 화상 형성을 위해 상기 단계를 반복한다.

최근, 화상 형성 방법은 사무용으로 원본을 복사하기 위한 복사기에서 뿐만 아니라 개인용 퍼스널 카피 머(personal copier)와 컴퓨터용 출력 장치로서 프린터에서도 채택하고 있다.

이러한 이유로, 화상 형성 장치는 더 작고 더 가벼우며, 보다 빠른 속도와 보다 높은 신뢰도를 나타낼 것이다. 따라서, 장치를 구성하는 기계 부품은 더 단순한 요소로 이루어지는 경향이 있다. 그 결과, 토너는 그에 반하여 보다 높은 성능을 나타내도록 요구되며, 토너 성능을 개선하지 않고서는 더 우수한 화상 형성기를 얻을 수 없다.

예를 들면, 토너상을 종이와 같은 기록 매체 상에 정착시키기 위한 수단으로서, 가열 롤러를 사용하는 가압-가열 정착 방식과, 기록 매체를 가압 수단에 의해 필름을 통해 가열 부재에 밀착시키는 가열 정착 방식을 포함한 다양한 방법과 장치가 개발되었다.

가열 롤러 또는 필름을 사용하는 가열 정착 방식에서는, 기록 매체 또는 정착 시트의 토너상을 보유하는 표면이 토너에 대해 미형성을 나타내는 물질을 함유하는 표면에 대해 서로 접촉하여 통과하도록 가압될으로써, 토너상이 정착 시트에 정착된다. 이러한 정착 방식에서, 가열 롤러 또는 필름 표면이 정착 시트상의 토너상과 서로 접촉할 때, 토너상을 정착 시트 상에 정착시키기 위한 매우 우수한 열 효율이 성취되어 신속한 정착을 할 수 있으므로, 이 방법은 전자사진 화상 형성 장치에서 매우 효과적이다.

그러나, 가열 정착 방식에서는, 정착 시트의 통과와 저온 환경에서의 정착으로 인한 열 정착 부재의 온도 저하에 의해 발생되는 정착 실패를 방지하기 위해, 열 정착 부재의 열 응탕률을 증가시킬 필요가 있고, 따라서, 많은 전력 공급이 요구된다. 따라서, 정착설을 유지하면서 낮은 전력 소비를 달성하는 것은 토너 성능의 개선, 특히, 토너의 저온 정착성의 개선에 크게 의존한다.

그러나, 예를 들면, 가압-가열 정착 방식의 정착 단계에서, 가열 롤러 표면과 토너상은 용융 상태로 가압 하에 서로 접촉하므로, 토너의 일부가 정착 롤러 표면에 전사되고 부착된 다음, 후속 정착 시트에 재전사되어 정착 시트를 오염시키게 된다. 이를 오프셋 (offset) 현상으로 정하며, 정착 속도와 온도의 영향을 많이 받는다. 일반적으로, 정착 롤러 표면 온도는 정착 속도가 느린 경우 낮게 설정되고 정착 속도가 빠른 경우 높게 설정된다. 이는 정착 속도에서의 차이와 무관하게 토너상을 정착시키기 위해 토너 상에 일정한 열량이 공급되기 때문이다.

정착 시트 상의 토너는 몇 개의 층으로 침적되므로, 특히, 높은 가열 롤러 온도를 이용하는 열 정착 시스템에서 가열 롤러에 접촉하는 토너 층과 최하층의 토너 층 사이의 온도차가 커지기 쉽다. 그 결과, 가열 롤러 온도가 높은 경우 최상층의 토너 층은 소위 고온 오프셋 현상을 일으키기 쉽고, 반면, 가열 롤러 온도가 낮은 경우 최하층의 토너 층이 불충분하게 용융되어 소위 저온 오프셋이 일어나기 쉽다.

상기 문제를 해결하기 위해, 정착 속도가 빠른 경우 일반적으로 정착 압력을 증가시켜 정착 시트 상에 토너의 앵커링 (anchoring)을 촉진시켰다. 이 방법에 따라, 가열 롤러 온도를 어느 정도 낮출 수 있고, 최상층의 토너 층의 고온 오프셋 현상을 방지할 수 있다. 그러나, 매우 높은 전단력이 토너 층에 가해지므로, 정착 시트가 정착 롤러 주변에 감기기 쉬워진다. 따라서, 정착 부재 주변에 감기는 것을 방지하기 위해 토너의 개선이 요구된다.

따라서, 낮은 용융 절도와 저온에서도 우수한 정착성을 나타내며, 고속-고압 정착과 저속-저압 정착 모두에서 감김 또는 오프셋을 일으키지 않는 토너의 개발이 요구된다.

일본 공개 특허 출원 (JP-A) 제59-214860호, JP-A 제1-128071호, JP-A 제1-147465호, JP-A 제1-303447호, JP-A 제4-202307호 및 JP-A 제4-353866호에서는 특정 유동학적 특성을 갖는 전자사전 토너를 개시하였지만, 이를은 고도의 정착성과 오프셋 방지 특성을 함께 실현하는데 실패하였고, 또한 정착 롤러 주변에 정착 시트의 감기는 것과 생성된 화상에 분리 갈고리 (claw)의 흔적이 있는 문제가 남아있다.

JP-A 제3-63661호, JP-A 제3-63662호, JP-A 제3-63663호, JP-A 제3-118552호 및 JP-A 제3-197669호에서는 스티렌 단량체, (메트)마크릴레이트 단량체 및 카르복실기 함유 비닐 단량체의 공중합체와 다가, 금속 화합물과의 반응에 의해 형성된 잔류 카르복실기를 갖는 수지 (A)를 함유하는 토너 조성을 개시하였고, 이러한 조성의 토너가 넓은 정착 온도 범위에 걸쳐 우수한 정착성과 우수한 오프셋 방지 특성을 나타내는 것으로 기술하였다. 그러나, 이러한 조성의 토너는 저온과 고온 사이의 운동 탄성에서 차이가 비교적 커서, 정착 시킬 토너 층의 상부와 하부 사이의 정착 성능이 국소적으로 상이하게 되어 결과의 기록 시트가 정착 부재 주변에 밀리고 감기기 쉬워진다. 따라서, 개선의 여지가 남아 있다.

JP-A 제6-11890호 및 JP-A 제6-222612호에서는 CO₂기 활유 비닐 수지 (A)와 글리시딜 화합물 (B)을 반응시켜 형성된 결합제 수지 조성을 함유하는 토너를 개시하였고, 이 토너가 고속 기계에 적용 가능하며, 정착성, 오프셋 방지 특성 및 블록킹 방지 특성 사이에 우수한 균형을 나타내는 것으로 기술하였다. 그러나, 이 토너는 또한 운동 탄성에서 차이가 커서, 정착 부재 주변에의 기록 시트의 감김을 방지하는데 있어서 추가의 개선이 요구된다.

JP-A 제4-199061호에서는 적어도 수지, 청색제 및 금속 활유 화합물을 함유하며, 100 내지 200°C의 온도에서 특정 점탄성을 갖는 토너를 개시하였다. JP-A 제7-82249호 및 일본 특허 제2783671호에서는 수지와 글리얼 또는 금속 척물을 함유하고, 120 내지 200°C의 온도에서 특정 점탄성을 갖는 토너를 개시하였다. 그러나, 이를 선행 기술의 참고 문헌은 160°C와 190°C에서의 점탄성을 개시하지 않았으며, 상기 문헌에 개시된 토너는 160°C와 190°C에서 하기 설명하는 바와 같은 점탄성에 의해 특히 만족되는 성능을 나타내지 못한다.

발명의 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 일반적인 목적은 상술한 문제점들을 해결하고 보다 우수한 성능을 나타낼 수 있는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 구체적인 목적은 저온에서 정착성과 오프셋 방지 특성이 우수한 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 고온에서 오프셋 방지 특성이 우수한 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 정착된 토너상에서 분리 갈고리 흔적을 남기지 않는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 정착된 화상에 흐림 (fog)이 없는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 정착 롤러의 오염으로 인한 화상의 백색 탈락 (dropout)을 일으키지 않는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 블록킹 방지 특성이 우수한 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 감광 부재 상에 토너가 용착되지 않는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기한 토너를 사용하는 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따라,

(a) 160°C에서 8.0×10^3 내지 1.2×10^4 Pa의 저장 모듈러스 G (160°C),
 (b) 160°C에서 4.0×10^3 내지 6.0×10^3 Pa의 손실 모듈러스 G' (160°C),
 (c) 160°C에서 0.1 내지 1.5의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ (160°C) = G (160°C)/ G' (160°C),
 (d) 190°C에서 6.0×10^3 내지 1.0×10^4 Pa의 저장 모듈러스 G (190°C),
 (e) 190°C에서 2.0×10^3 내지 4.0×10^3 Pa의 손실 모듈러스 G' (190°C),
 (f) 190°C에서 0.05 내지 1.2의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ (190°C) = G (190°C)/ G' (190°C),
 (g) G (160°C)/ G (190°C) = 0.5 내지 2.0, 및
 (h) $\tan \delta$ (160°C) > $\tan \delta$ (190°C)를 포함한 점탄성을 나타내는, 적어도 결합제 수지, 악스 및 핵색제를 함유하는 토너를 제공한다.

본 발명의 다른 태양에 따라,

(1) 화상 보유 부재 상의 정전 점상을 살기 언급한 토너로 현상하여 화상 보유 부재 상에 토너상을 형성하는 현상 단계,
 (2) 살기 화상 보유 부재 상에 형성된 토너상을 중간 전사 부재를 통하여거나 중간 전사 부재를 통하여 않고 기록 매체 상으로 전사시키는 전사 단계, 및
 (3) 기록 매체에 전사된 토너상을 기록 매체 상에 열 정착시키는 정착 단계를 포함하는 화상 형성 방법을 제공한다.

본 발명의 이들 및 다른 목적, 특장 및 이점은 첨부 도면과 연결하여 취한 하기 본 발명의 바람직한 실시 태양의 설명을 고려하여 더욱 명백해질 것이다.

본 발명에 따른 토너는 특히,

(a) 160°C에서 8.0×10^3 내지 1.2×10^4 Pa, 바람직하게는 1.0×10^4 내지 1.0×10^4 Pa, 더 바람직하게는 2.0×10^3 내지 8.0×10^3 Pa의 저장 모듈러스 G (160°C),
 (b) 160°C에서 4.0×10^3 내지 6.0×10^3 Pa, 바람직하게는 5.0×10^3 내지 5.0×10^3 Pa, 더 바람직하게는 7.0×10^3 내지 3.0×10^4 Pa의 손실 모듈러스 G' (160°C), 및
 (c) 160°C에서 0.1 내지 1.5, 바람직하게는 0.1 내지 1.0, 더 바람직하게는 0.2 내지 0.8의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ (160°C) = G (160°C)/ G' (160°C)의 그의 특징적인 점탄성으로 인해 우수한 저온 정착성과 저온 오프셋 방지 특성을 갖는다.

토너의 160°C에서의 점탄성을 특히 고속 또는 저온에서의 정착성에 영향을 끼친다. 더 구체적으로, 토너와 열 정착 부재 사이의 접촉 시간이 짧으므로 토너는 선속하게 용융되어야 하고, 저온 오프셋을 일으키지 않도록 탄성을 가져야 한다. 살기 언급한 160°C의 점탄성으로 인해 본 발명에 따른 토너는 고속 정착 시스템에서 또는 저온에서도 우수한 정착성을 나타낼 수 있다.

G (160°C)가 8.0×10^3 Pa 미만이면, 가열되고 연화된 토너는 낮은 고무 탄성을 나타낼 수 있어서, 토너가 정착 부재로부터 충분히 분리될 수 없으므로, 정착 부재 상에 저온 오프셋이 일어난다. G (160°C)가 1.2×10^4 Pa를 초과하면, 저온 정착성이 열화된다.

G (160°C)가 4.0×10^3 Pa 미만이면, 토너는 보다 저온에서 연화되어 분리 칼고리 흔적을 남기기 쉬워진다. G (160°C)가 6.0×10^3 Pa를 초과하면 무수한 저온 정착성을 얻을 수 없다.

$\tan \delta$ (160°C)이 0.1 미만이면, 손실 모듈러스에 비해 저장 모듈러스가 너무 커지고, 토너가 탄성체의 특성을 과도하게 나타내므로, 저온 오프셋 방지 특성을 개선되지만 충분한 저온 정착성을 얻을 수 없다. $\tan \delta$ (160°C)이 1.5를 초과하면, 토너는 높은 점도와 비교적 낮은 고무 탄성을 갖게 되므로, 클리닝 블레이드와의 마찰열로 인해 토너가 강광 부재 상에 용착되기 쉽다.

또한, 본 발명에 따른 토너는,

(d) 190°C에서 6.0×10^3 내지 1.0×10^4 Pa, 바람직하게는 8.0×10^3 내지 8.0×10^3 Pa, 더 바람직하게는 1.0×10^4 내지 6.0×10^3 Pa의 저장 모듈러스 G (190°C),
 (e) 190°C에서 2.0×10^3 내지 4.0×10^3 Pa, 바람직하게는 3.0×10^3 내지 3.0×10^3 Pa, 더 바람직하게는 4.0×10^3 내지 2.0×10^3 Pa의 손실 모듈러스 G' (190°C), 및
 (f) 190°C에서 0.05 내지 1.2, 바람직하게는 0.06 내지 1.0, 더 바람직하게는 0.08 내지 0.8의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ (190°C) = G (190°C)/ G' (190°C)의 그의 점탄성으로 인해 우수한 정착성과 고온 오프셋 방지 특성을 나타낸다.

토너의 190°C에서의 점탄성을 특히 저속 또는 고온에서의 정착성에 영향을 끼친다. 더 구체적으로, 저속 정착 시스템에서 토너는 정착 부재에 보다 장시간 접촉하므로, 정착 시트 상의 토너층의 상부가 가열 토너에 분리되거나 쉬워져서, 고온 오프셋이 일어난다. 따라서, 토너는 고온에서도 정착 부재로부터 분리 가능한 충분한 탄성과, 정착 시트 상에 정착할 수 있는 점도를 나타내야 한다. 살기 언급한 190°C에서의

점탄성으로 인해, 본 발명에 따른 토너는 저속 정착 시스템에서 또는 고온에서도 우수한 정착 성능을 나타낼 수 있다.

$G'(190^\circ\text{C})$ 가 $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 미만이면, 가열되고 연화된 토너는 단지 낮은 고무 탄성만을 나타낼 수 있으므로, 토너가 정착 부재로부터 충분히 분리될 수 없어서, 정착 부재 상에 고온 오프셋이 일어난다. $G'(190^\circ\text{C})$ 가 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 를 초과하면, 토너가 과도하게 높은 고무 탄성을 나타내므로, 토너는 정착 시트 상에 열등한 정착성을 보인다.

$G'(190^\circ\text{C})$ 가 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 미만이면, 토너가 정착 부재를 따라 통과할 때 절도가 과도하게 낮아져서, 정착 부재 상에 부착하기 쉽고 정착 부재 주변에 정착 시트의 감김을 일으키기 쉬워진다. $G'(190^\circ\text{C})$ 가 $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 를 초과하면, 우수한 정착성을 얻을 수 없다.

$\tan\delta(190^\circ\text{C})$ 가 0.05 미만이면, 손실 모듈러스에 비해 저장 모듈러스가 너무 커지고, 토너는 탄성체의 특성을 과도하게 나타내므로, 고온 오프셋 방지 특성을 개선되자마자, 충분한 정착성을 얻을 수 없다. $\tan\delta(190^\circ\text{C})$ 가 1.2를 초과하면, 토너는 높은 절도와 비교적 낮은 탄성을 갖게 되어, 정착 시트 상의 토너의 정착성과 정착 부재로부터의 토너 이형성이 불충분하게 되기 쉽고, 따라서 정착 부재 상에 토너의 고온 오프셋이 일어난다.

또한, 본 발명에 따른 토너는 $G'(180^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 가 0.5 내지 2.0, 비람직하게는 0.6 내지 1.8, 더 바람직하게는 0.7 내지 1.50으로 정착 부재 주변에 정착 시트의 감김을 효과적으로 방지할 수 있다.

정착 시트 상의 토너층에 있어서, 정착 부재에 균접한 상부는 정착 시트에 균접한 하부에 비해 쉽게 가열된다. 따라서, 토너가 온도에 따라 매우 습이한 점탄성을 나타내면, 토너층의 상부와 하부는 토너층이 가열, 기압될 때 균일하게 전사되지 않아서, 정착된 토너상을 보유하는 정착 시트가 말리게 되어 몇몇 경우 정착 부재 주변에 정착 시트의 감김이 일어난다. 그러나, 정착 부재 주변의 그러한 감김은 $G'(160^\circ\text{C})$ 과 $G'(190^\circ\text{C})$ 사이의 차이가 적은 본 발명에 따른 토너에 의해 방지될 수 있다.

$G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 가 0.5 미만이면, 정착 부재 주변의 감김은 방지될 수 있지만, 정착 시트가 침하게 하방으로 말릴 수 있다. $G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 가 2.0을 초과하면, 정착 부재(특히, 가열 룸러) 주변에 정착 시트의 감김이 일어나기 쉽다. 정착 시트의 하방 말림과 감김은, 슬리드 흑색 화상과 같은 화상(밀도)비가 높은 화상을 정착시킬 때 특히 현저하게 일어난다.

또한, 본 발명에 따른 토너는 (h) $\tan\delta(160^\circ\text{C}) > \tan\delta(190^\circ\text{C})$ 이므로 정착 부재 상에 토너가 부착되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

토너가 정착 부재를 따라 통과할 때, 정착성이 우수한 토너에 의해 서초차 일부 토너의 정착 부재에의 오프셋이 불가피하다. 오프셋 토너는 정착 부재 상에 유지되므로 보통의 토너 정착 온도보다 높은 온도로 가열된다. 이때, 본 발명에 따른 토너는 보통 정착 온도에서의 것에 상응하는 저장 모듈러스 G' 를 보유하므로, 토너의 탄성이 유지되어 정착 부재로부터 토너의 분리가 용이하다. 동시에, 토너는 보통 정착 온도에서의 것보다 낮은 손실 모듈러스를 가지므로, 토너는 보다 낮은 절도를 갖게 되어 정착 부재로부터 토너의 분리가 용이하다.

$\tan\delta(160^\circ\text{C}) \leq \tan\delta(190^\circ\text{C})$ 인 경우, 정착 부재를 장기간 동안 사용한 후 토너가 정착 부재 표면에 축적되므로, 정착된 화상에는 대용 부분에서 백색 틀락이 등반된다.

더 바람직하게는, 본 발명에 따른 토너는 80 내지 200°C의 온도 범위에서 $\tan\delta$ 의 최소값을 갖지 않으므로 정착 부재 상에 토너가 부착하는 것을 효과적으로 방지한다.

본원에 기재된 점탄성은 다음 조건 하에 측정한 값을 기준으로 한다.

장치: 유량계 (Rheometer) RDA-II형 (레오메트릭스 캄파니(Rheometrics Co.)에서 구입 가능).

샘플 홀더: 직경 7.9 mm의 평행 평판

샘플: 토너 또는 결합제 수지를 직경이 약 8 mm이고 높이가 2 내지 5 mm인 원반으로 가열 성형함.

측정 빈도: 6.28 rad/초

측정 스트레인 설정: 처음에 0.1%로 설정한 후 자동 측정 방식으로 측정함.

샘플 신장률의 보정: 자동 측정 방식으로 조정함.

측정 온도: 35°C에서 200°C까지 2°C/분의 온도 상승 속도로.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 토너에 대한 측정 결과의 예를 도 1에 도시하였다.

바람직하게는, THF(테트라하이드로푸란)-가용성 성분의 GPC(겔투과 크로마토그래피)를 기준으로, 본 발명에 따른 토너는 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역내에 주 피크를 갖고, 1×10^5 내지 2×10^5 의 분자량 범위 내에 성분의 1.0 내지 5.0%(크로마토그램 상의 면적비)가, 2×10^5 내지 5×10^5 의 분자량 범위 내에 성분의 1.0 내지 5.0%가, 5×10^5 내지 1×10^6 의 분자량 범위 내에 성분의 0.5 내지 5.0%가, 1×10^6 이상의 분자량 범위에 성분의 0.2 내지 6.0%가 틀도록 하는 GPC 크로마토그램에 기준한 분자량 분포를 나타낼 수 있다.

토너가 각각의 분자량 영역에 대해 정의된 특정 비율을 특징으로 하는 상기 분자량 분포를 만족시키는 THF-가용성 성분을 함유하면, 토너의 저온 정착성과 고온 오프셋 방지 특성을 효과적으로 개선시킬 수 있게 된다. 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역 내에 주 피크를 가짐으로써, 토너에 개선된 저온 정착성이

제공된다. 또한, 1×10^6 이상의 분자량 영역에서 상당한 양의 성분을 함유함으로써, 토너에는 개선된 고온 오프셋 방지 특성이 제공된다.

또한, 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역의 성분, 1×10^6 이상의 분자량 영역의 성분 및 가교결합된 고분자량 성분(미외에, 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역과 1×10^6 이상의 분자량 영역 사이의 중간 분자량 영역의 성분을 함유함으로써, 더 높은 분자 사슬을 갖는 저분자량 성분이 고분자량 성분을 사이의 틀에 끼어들어 고분자량 성분에 의해 주어지는 용융 정도가 낮아짐으로써 초래되기) 위로 고온 오프셋 방지 특성이 암화되는 것을 방지할 수 있다. 특히, 1×10^6 내지 2×10^6 의 분자량 영역의 성분은 저분자량 성분과 우수한 상용성을 보이고, 저분자량 성분이 고분자량 성분의 분자 사슬로 이동하는 것을 억제한다. 1×10^6 내지 1×10^7 의 분자량 영역의 성분은 고분자량 성분과 우수한 상용성을 보이며, 따라서 저분자량 성분이 고분자량 성분의 분자 사슬 내로 끼어드는 것을 효과적으로 방지한다. 2×10^6 내지 5×10^6 의 분자량 영역의 성분은 저분자량 영역과 고분자량 영역의 성분의 기능을 돋는다.

5×10^4 내지 1×10^6 의 분자량 영역의 성분이 존재함으로써 얻어지는 또 다른 효과로서, 이를 성분은 토너 중 저분자량 성분과 고분자량 성분의 분산성을 개선시킬 수 있다. 저분자량 성분과 고분자량 성분은 고유의 용융 정도가 서로 다르므로, 토너 제조시 가열 하위 용융 혼전에 의해 서로 쉽게 블렌딩되지 않으며, 따라서, 토너 경분이 편제되고, 서로 다른 분자량 분포를 갖는 토너 입자들이 얻어진다. 그 결과, 비교적 경질의 고분자량 성분이 풍부한 토너 입자와 비교적 연질의 저분자량 성분이 풍부한 토너 입자가 동시에 존재할 수 있으므로, 토너의 대전성이 불규칙하게 되어 흐림이 악화된다. 5×10^4 내지 1×10^6 의 중간 분자량 영역의 성분이 존재하여 저분자량 성분과 고분자량 성분 사이의 블렌딩을 촉진함으로써, 토너 중에서 미들 성분들이 극도로 편제하는 것을 방지할 수 있게 된다. 그 결과, 토너 중에서 비정상적 대전 성분을 감소시켜 결과의 화상에서 흐림을 감소시킬 수 있게 된다.

주 피크가 3×10^4 미만의 분자량 영역 내에 존재하면, 토너의 블록킹 방지 특성은 암화되기 쉽다. 주 피크가 4×10^4 를 초과한 분자량 영역에 존재하면, 충분한 저온 정착성을 얻기가 어려워진다. 1×10^6 이상의 분자량 영역의 성분이 0.2% 미만으로 존재하면, 고온 오프셋 방지 특성이 암화되기 쉽다. 1×10^6 이상의 성분이 6.0%를 초과하여 존재하면, 저온 정착성이 암화되기 쉽다. 1×10^6 내지 2×10^6 또는 2×10^6 내지 5×10^6 의 분자량 영역의 성분의 합량이 1.0% 미만이거나 5×10^6 내지 1×10^6 의 분자량 영역의 성분의 합량이 0.5% 미만이면, 고온 오프셋 방지 특성과 현상 성능의 개선을 얻기 어렵게 된다. 1×10^6 내지 2×10^6 , 2×10^6 내지 5×10^6 , 또는 5×10^6 내지 1×10^7 의 분자량 영역의 성분의 합량이 5.0% 중량%를 초과하면, 저분자량 성분과 고분자량 성분의 합량이 상대적으로 감소하여, 결과의 토너의 저온 정착성 또는 고온 오프셋 방지 특성이 암화되기 쉽고, 분자량 균형이 붕괴되어 토너의 출발물질의 분산이 불충분하여, 대전성이 변동하고 현상 성능이 악화된 토너 입자가 형성될 수 있다.

본 발명에 따른 토너 중 결합제 수지 및 액스는 우수한 고온 오프셋 방지 특성을 제공하기 위해, THF-불용성 성분을 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 35 중량% 할당하는 것이 또한 바람직하다. 본원에서 THF-불용성 성분은, 고단성을 갖는 토너를 제공하여 정착 부재로부터의 토너의 이형성을 개선하고 토너의 고온 오프셋 방지 특성을 향상시키는데 효과적인, 고도로 가교결합된 고분자량 성분을 나타낸다.

THF-불용성 성분의 합량이 1 중량% 미만이면, 정착된 토너상이 정착 부재 주변에 김기기 쉽다. THF-불용성 성분의 합량이 50 중량%를 초과하면, 토너가 과도하게 단단하여 감광 부재를 손상시키고 감광 부재 상에 토너를 응착시키기 쉽다.

본 발명에 따른 토너의 THF-가용성 성분의 합량은, 4×10^4 내지 3×10^6 의 분자량 영역에서 주 피크를 갖고 7×10^4 내지 3×10^6 의 분자량 영역에서 하위 피크를 갖는 GPC 크로마토그램을 제공하며, 블랙 무수한 저온 정착성을 제공하는 것이 또한 바람직하다. 하위 피크가 7×10^4 미만의 분자량 영역에 존재하면, 결과의 토너의 블록킹 방지 특성은 암화되기 쉽고, 주 피크와 겹치지 않는 하위 피크가 3×10^6 를 초과하는 분자량 영역에 존재하더라도, 저온 정착성의 개선을 이루기 어렵다.

본 발명에 따른 토너가 점탄성 외에 상기 분자량 분포 특징을 만족시키면, 저온 정착성, 저온 오프셋 방지 특성 및 고온 오프셋 방지 특성을 보다 효과적으로 성취할 수 있다.

또한, 정착 기구 및 잠상 형성 구간의 주변에 문제가 발생하는 것을 방지함으로써, 증이의 걸림이 억제되어 면속 화상 형성 성능을 포함한 화상 형성 장치의 신뢰성이 향상된다.

본원에 기재된 토너의 THF-가용성 성분의 분자량 분포는 하기 방식에 따라 수행된 GPC 측정을 기준으로 한다.

GPC 장치에서, 칼럼은 40°C 의 가열 텨바 내에서 안정화시키고, 테트라하이드로포논(THF) 용매를 상기 온도에서 1 ml/분의 속도로 칼럼을 통해 유동시키고, GPC 샘플 용액 약 100㎕를 주입한다. 수증의 표준 단분산 폴리스티렌 샘플을 사용하여 작성한, 분자량/계수의 대수 스케일을 갖는 검정선을 기준으로 샘플 분자량과 그의 분자량 분포를 확인한다. 검정선의 작성용 표준 폴리스티렌 샘플은 예를 들면 도소 가부시끼가이사(Toso K.K.) 또는 소와 덴고 가부시끼가이사(Showa Denko K.K.)에서 구입 가능한 약 10⁴ 내지 10⁷ 범위의 분자량을 갖는 것일 수 있다. 10개 이상의 표준 폴리스티렌 샘플을 사용하는 것이 적절하다. 검출기는 RI(글로벌) 검출기일 수 있다. 정확한 측정을 위해, 몇몇 시판되는 폴리스티렌 걸 칼럼을 조합하여 칼럼을 구성하는 것이 적당하다. 그의 바람직한 예로는 쇼덱스(Shodex) KF-801, 802, 803, 804,

805, 806, 807 및 800P의 조합; 또는 도소 가부시끼가이사에서 구입 가능한 TSK 걸 61000H (H₁), 62000H (H₂), 63000H (H₃), 64000H (H₄), 65000H (H₅), 66000H (H₆), 67000H (H₇) 및 TSK 가드칼럼 (guard column)의 조합일 수 있다.

GPC 샘플은 다음과 같이 제조할 수 있다.

수지상 샘플을 THF에 넣고 수시간 (예를 들면, 5 내지 6시간) 동안 방치한다. 이어서, 혼합물을 수지상 샘플의 덩어리가 없어질 때까지 충분히 진탕한 후, 실온에서 12시간 이상 (예를 들면, 24시간) 더 방치한다. 이 경우, 샘플과 THF를 혼합한 후 THF 중에 방치를 증료시키는 총 시간은 24시간 이상 (예를 들면, 24 내지 30시간)이 소요된다. 이후, 혼합물을 0.2 내지 0.5 ml의 공극 크기를 갖는 샘플 처리 필터 (예를 들면, 도소 가부시끼가이사에서 구입 가능한 마이소리디스크 (MaiShoridisk) H-25-5)를 통과시켜 GPC 샘플로서 여액을 회수한다. 샘플 농도는, 수지 농도가 0.5 내지 5 mg/ml 범위 내에 있도록 조정한다.

토너의 THF-불용성 성분의 함량은 다음 방식으로 측정한다.

샘플 약 0.5 내지 1.0g의 청량하고 (W₁, g), 원통형 필터 (예를 들면, 도요 루시 가부시끼가이사 (Toyo Roshi K.K.)에서 구입 가능한 'No. 86R')에 넣은 후, 속슬레 (Soxhlet's) 추출기에 용매 THF 200 ml로 12시간 동안 추출한다. 용매를 주풀 용액으로부터 증발시켜 THF-가용성 수지 성분을 남기고, 이를 100°C에서 수시간 동안 전공 건조시켜 청량한다 (W₂, g). 수지상 성분 미외의, 자성 물질 또는 안료와 같은 성분의 중량을 측정한다 (W₃, g). THF-불용성 성분 함량 (THF_{un})을 다음과 같이 계산한다.

$$THF_{un} (\text{중량\%}) = [W_1 - (W_2 + W_3)] / (W_1 - W_3) \times 100$$

본 발명에 따른 토너는 예를 들면, 결합제 수지의 중합체 사슬을 적당히 가교결합시켜 상기 특정 점탄성을 제공할 수 있다. 이는 상이한 가교결합 구조를 제공하는 복수의 가교결합 반응을 조합하여 성취할 수 있다.

본 발명에 채택 가능한 가교결합 반응의 예로는 2개 이상의 비닐기를 갖는 다관능성 비닐 단량체를 사용한 공중합; 1종 이상의 다관능기 (즉, 3개 이상의 관능기 (예를 들면, 히드록실 또는 카르복실))를 갖는 단량체를 사용한 중축합; 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 중합체 분자의 관능기를 간의 가교결합; 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기를 갖는 제2 중합체의 반응; 부가 중합체(들)의 중축합에 의한 가교결합; 및 축합 중합체(들)의 부가 중합에 의한 가교결합을 포함한다.

상이한 가교결합 반응은 가교결합 정도, 열분해 특질, 가교결합 지점 간의 거리, 가교결합 길이 및 (또는) 가교결합의 가용성 (가교결합 사슬의 운동성)과 같은 여러 특성들이 다른 상이한 가교결합 구조를 제공한다. 따라서, 복수의 앞서 언급한 가교결합 반응들을 조합하여, 상기 특정 점탄성, 즉, 특정 단성 및 솔루션 탄젠트, 및 저작 모듈러스의 유지 및 고온으로의 온도 상승시 손실 탄젠트의 감소를 갖는 본 발명에 따른 토너에 제공하는 것이 바람직하다.

제1 가교결합과 제2 가교결합을 포함한 복수의 가교결합 반응들을, 결합제 수지 제조시 또는 토너 제조시 실시하거나, 별법으로 결합제 수지 제조시 및 또한 후속의 토너 제조시 실시할 수 있다. 또한, 제1 가교결합과 제2 가교결합을 개별적으로 실시할 수도 있다. 바람직한 방법은, 결합제 수지 제조시 제1 가교결합을 실시하고 토너 제조시 제2 가교결합을 실시하는 방법; 결합제 수지 제조시 제1 가교결합을 실시하고 토너 제조시 제1 및 제2 가교결합을 실시하는 방법; 및 토너 제조시 제1 및 제2 가교결합을 실시하는 방법을 포함할 수 있다. 결합제 수지 제조시 제1 가교결합을 실시하고 토너 제조시 제2 가교결합을 실시하는 방법, 또는 결합제 수지 제조시 제1 가교결합을 실시하고 토너 제조시 제2 가교결합을 실시하는 방법을 채택하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서는, 개선된 점착성, 개선된 오프셋 방지 특성, 개선된 블로킹 방지성, 감광 부재로부터의 개선된 이형성을 제공하고 정착 롤러 오염을 방지하기 위해, 제1 결합을 통한 가교결합을 갖는 수지를 사용하고, 이어서, 이 수지를 제2 가교결합시켜 형성된 2개 이상의 유형의 가교결합들을 갖는 결합제 수지를 함유한 토너를 제조하는 것이 바람직하다.

이형성, 분리성, 및 밀립 방지 안정성을 개선시고, 분리 칼고리 혼정을 방지하며, 정착된 화상 또는 정착된 화상을 보유하는 기록 사이트의 흐름을 감소시키기 위해, 제1 가교결합을 수행하여, 관능기를 갖는 가교결합 수지를 형성한 후, 토너 제조시 이 가교결합 수지를 이 가교결합 수지의 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합 또는 반응성 중합체, 액스 및 캐릭터를 포함한 다른 토너 성분들과 함께 용융 혼련시켜 제2 가교결합을 수행함으로써 반응성 화합 또는 반응성 중합체를 통해 가교결합 수지의 관능기를 사이에 가교결합을 형성하는 것이 특히 바람직하다.

이는 이렇게 얻어진 2 유형의 가교결합을 갖는 수지를 함유한 토너가 상기한 정도, 탄성 및 온도 의존 변화를 나타내며, 이를 특성은 가열 정착 시스템에서 정착시 요구되는 토너 및 토너상의 열 습성과 미상적 으로 조화를 이루기 때문이다.

본 발명에 따른 상기한 특성 점탄성을 갖는 토너의 제조 별법으로서, 산기를 갖는 수지와 반응성 화합 또는 중합체를 반응시켜 제1 가교결합을 수행한 다음, 제2 반응성 화합물 또는 중합체를 통해 제2 가교결합을 수행하여 가교결합을 형성시키는 것이 특히 바람직하다.

제1 가교결합은 바람직하게는 다관능성 비닐 단량체를 사용한 공중합; 1종 이상의 다관능성 단량체를 사용한 중축합; 반응성기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 간의 가교결합; 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기를 갖는 제2 중합체 간의 반응; 중합 개시제를 사용한 그레프트 반응; 부가 중합체(들)의 중축합에 의한 가교결합; 또는 축합 중합체(들)의 부가 중합에 의한 가교결합에 의해 실시할 수 있다.

특히 바람직한 제1 가교결합 방식은 반응성기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중

합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합 및 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응 성인 관능기를 갖는 제2 중합체 간의 반응을 포함할 수 있다.

제2 가교결합의 바람직한 예는 반응성기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 간의 가교결합 및 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기를 갖는 제2 중합체의 반응을 포함할 수 있다.

반응성기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기와 간의 가교결합에 의해 제2 가교결합을 실시하는 것이 특히 바람직하다.

바람직하게는 제2 가교결합이 토너 제조시 용융 혼련 중에 수행할 수 있다.

가교결합에 관여하는 관능기의 예로는 카르복실, 산 무수물, 에스테르, 교환인 쉬운 에스테르, 히드록실, 아미노, 아미노, 글리시딜, 에폭시드, 활성 메틸렌, 미중 결합, 시아노, 미소시아네이트 및 비닐을 포함할 수 있다. 가교결합은 상기 관능기들 간의 결합 반응에 의해 실시하여 에스테르 결합, 아미드 결합, 아미드 결합 또는 탄소-탄소 결합을 형성하여 결합제 수지 제조시, 또는 토너 제조시 용융 혼련 중에 중합체 사슬 간에 가교결합을 형성하여 본 발명의 토너의 특징적인 점탄성을 제공할 수 있다. 또한 산 알코올, 아민, 아민, 에폭시드, 산 무수물, 케톤, 알데히드, 아미드, 에스테르, 락тон 또는 락탐과 같은 반응성 화합물을 통해 중합체 사슬의 관능기를 간의 가교결합을 형성할 수 있다. 이는 또한 결합제 수지 제조시, 또는 토너 제조시 용융 혼련 중에 실시할 수 있다. 또한 금속염, 금속 치를 또는 유기 금속 화합물과 같은 금속 핵은 화합물의 금속을 통한 배위 결합 또는 미온 결합에 의해 또는 질소 함유 화합물, 에폭시 화합물, 알코올 화합물 또는 카르복실산 화합물을 통해 에스테르 결합 또는 아미드 결합에 의해 토너 제조시 용융 혼련 중에 가교결합을 실시할 수 있다. 특히 바람직한 가교결합 형성 방법은 산기 (예, 카르복실산 또는 산 무수물), 히드록실기, 아미노기 또는 글리시딜기를 갖는 폴리에스테르 수지 또는 비닐 수지와 같은 결합제 수지를 사용하고, 글리시딜 화합물, 아민 화합물, 에폭시 화합물, 카르복실산 화합물 또는 알코올 화합물을 통해 또는 금속염, 금속 치를 또는 유기 금속 화합물의 금속을 통해 가교결합을 형성하여 실시할 수 있다. 상기 가교결합 중 복수 형태를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

산기를 갖는 수지를 글리시딜 화합물과 같은 반응성 화합물을 통해 가교결합시키고, 추가로 금속 함유 화합물의 금속 또는 제2 반응성 화합물을 통해 가교결합시켜 상기한 점탄성 특성과 분자량 분포를 갖는 토너를 제조하는 것이 특히 바람직하다.

글리시딜 화합물을 통해 가교결합은 예를 들면, 글리시딜기 함유 비닐 단량체 및 스티렌 단량체의 공중합체와 카르복실산 또는 산 무수물을 같은 산기를 함유한 비닐 단량체 및 스티렌 단량체의 공중합체 용액을 혼합하여 결합제 수지 내로 도입시킬 수 있다. 상기한 토너의 바람직한 점탄성은 상기한 결합제 수지를 사용하고, 원하는 경우, 토너 제조시 용융 혼련 단계에서 다른 토너 성분들과 추가로 가교결합시켜 제공할 수 있다. 상기 글리시딜기 함유 공중합체는 GPO 에 따른 분자량 분포를 기준으로 바람직하게는 4×10^4 내지 1×10^5 , 보다 바람직하게는 5×10^4 내지 5×10^5 의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가질 수 있다.

글리시딜기 함유 비닐 단량체의 예로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, β -메틸글리시딜 아크릴레이트, β -메틸글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 및 알릴 β -메틸글리시딜 에테르를 포함할 수 있다.

이러한 글리시딜 화합물은 산기와 같은 관능기 1를 당 0.05 내지 10 당량, 바람직하게는 0.1 내지 5 당량으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

가교결합을 제공하기 위한 금속 함유 화합물은 금속염 또는 금속 치를일 수 있다. 함유된 금속 미온의 예로는 1가 금속 미온, 예를 들면, Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Hg^+ 및 Du^+ , 2가 금속 미온, 예를 들면, Be^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ce^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} , 3가 미온, 예를 들면, Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} 및 Y^{3+} , 및 4가 미온, 예를 들면, Tl^{4+} 및 Zr^{4+} 를 포함할 수 있다.

상기 금속 함유 화합물 중 유기 금속 화합물이 중합체외의 삼용성 또는 분산성이 우수하므로 그를 간이 가교결합이 중합체 중에서 균일하게 진행되어 보다 우수한 결과를 얻을 수 있으므로 바람직하다.

상기 유기 금속 화합물 중에서 리간드 또는 카운터 이온과 같이 휘발성 또는 승화성이 풍부한 유기 화합물을 함유한 화합물이 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 유기 화합물의 예로는 살리실산 및 그의 유도체, 예를 들면, 살리실산, 살리실아미드, 살리실마민, 살리실암데히드, 살리실로살리실산 및 디- t -부틸살리실산, 디캐론, 예를 들면, 마세틸아세톤 및 프로피온아세톤, 저분자량 카르복실산 등, 예를 들면, 마세트산염 및 프로피온산염; 히드록시카르복실산 및 디카르복실산을 포함할 수 있다.

다른 바람직한 리간드로는 결합제 수지와의 상용성 및 현상 성능에 대한 영향을 고려하여 아주 화합물 유도체, 복소환 화합물, 예를 들면, 아미다를 유도체 및 방향족 화합물을 포함될 수 있다.

금속 함유 화합물은 결합제 수지 100 중량부 당 바람직하게는 0.01 내지 20 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부로 함유될 수 있다. 0.01 중량부 미하에서는 가교결합의 영향이 현저하지 않을 수 있고 20 중량부를 초과하면, 생성되는 토너의 대전성이 불안정하여 연속 회상 형성에 있어서 안정한 현상 성능을 얻지 못할 수 있다.

금속 함유 화합물 미외에 가교결합을 제공하는데 사용될 수 있는 반응성 화합물은 바람직하게는 곁거나 다른 수 있고 히드록실기, 에폭시드기 및 아미드기(아미노기를 포함하는 점에서)로부터 선택될 수 있는 2개 이상의 관능기를 갖는 화합물이 바람직할 수 있으며, 바람직하게는 동단적인 결합기와 결합된 관능기들 갖는 다수의 방향족 고리 또는 복소화 고리를 포함하는 화합물을 포함하는 점에서 방향족 화합물 또는 질소 함유 복소환 화합물을 수 있다. 아미노기를 예로 들어, 그러한 화합물의 예로는 지방족, 지환족 및 방향족 아민; 지방족 방향족 아민; 에테르형 아민, 탄화수소형 아민 및 르루오렌아민을 포함하는 다핵형

아민: 아미드형 아민: 일킬 에스테르형 아민; 및 하기 화학식 1로 나타내어지는 아민을 포함할 수 있다.

화학식 1



(상기 식에서,

X는 직접 결합 또는 단독적인 결합기를 나타내고;

Y는 단독적인 임의의 치환체, 바람직하게는 일킬, 플루오로일킬 또는 티오일킬을 나타낸다).

그 밖에, 다른 반응성 화합물은 화학식 1의 아미노기 (NH_2) 모두가 (또는 하나가) 하드록실, 에폭시드 또는 카르복실기로 치환된 것을 포함할 수 있다. 이러한 반응성 화합물을 통한 가교결합은 예를 들면, 고전단락 하에 반응성 화합물의 존재 하에 판능기를 갖는 중합체를 용용 혼련시킴으로써 또는 반응성 화합물의 존재 하에 가교결합된 중합체 성분을 포함하는 중합체를 용용 혼련시킴으로써 실시할 수 있다. 그 결과, 생성되는 토너가 상기한 점탄성 및 분자량 분포를 제공하는 다양한 가교결합 구조를 가질 수 있다.

상기한 것 외에, 결합제 수지를 제공하기 위한 중합 중에 가교결합을 실시하기 위해 가교결합 단량체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 가교결합 단량체는 주로 2개 이상의 중합성 미종 결합을 갖는 비닐 단량체일 수 있으며 어떤 경우에는 2종 이상의 가교결합 단량체를 배합률로서 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

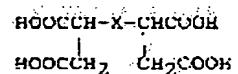
가교결합 단량체의 구체적인 예로는 방향족 디비닐 화합물, 예를 들면, 디비닐 벤젠 및 디비닐나프탈렌; 일킬 사슬과 연결된 디아크릴레이트 화합물, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 및 상기 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환하여 얻어지는 화합물; 에테르 결합을 포함하는 일킬 사슬과 연결된 디아크릴레이트 화합물, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #600 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 상기 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환하여 얻어지는 화합물; 방향족기 및 에테르 결합을 포함하는 사슬과 연결된 디아크릴레이트 화합물, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌-(2)-2,2-비스(4-하드록시페닐)프로판디아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌-(4)-2,2-비스(4-하드록시페닐)-프로판디아크릴레이트 및 상기 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환하여 얻어지는 화합물; 및 예를 들면, 상품명 MANDA (나혼 가야꾸 가부시끼가이사 (Nihon Kayaku K.K.)로부터 입수 가능)로 공지된 것과 같은 폴리에스테르 형 디아크릴레이트 화합물, 예를 들면, 다관능성 가교결합제, 예를 들면, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리에틸올에탄, 트리아크릴레이트, 트리에틸올프로판, 트리아크릴레이트, 테트라에틸프로판, 트리아크릴레이트, 테트라에틸올에탄, 테트라아크릴레이트, 폴리옥시에스테르 아크릴레이트 및 상기 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환하여 얻어지는 화합물; 트리일킬 시마누레이트 및 트리알릴 트리엘리레이트가 포함될 수 있다.

증축할 중에 가교결합을 실시하는 성분으로서, 각각 3개 이상의 판능기를 갖고 상기 일코를 및 산과 배합되어 가교결합 성분으로서 작용할 수 있는 다가 알코올 및(또는) 다가 산을 포함할 수 있다.

이러한 다가 알코올의 예로는 슬비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-슬비탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 글리세롤, 1,2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 1,3,5-트리히드록시벤젠을 포함할 수 있다.

다가 카르복실산의 예로는 트리헵리트산, 피로헵리트산, 1,2,4-펜젠틔리카르복실산, 1,2,5-펜젠틔리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,3-디카르복실-2-메틸-2-메틸렌카르복시프로판, 테트라-메틸렌카르복실)에탄, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 엠并不是很 미들의 무수를 및 저급 일킬 에스테르 및 하기 화학식 1c로 나타내어지는 테트라크라복실산 및 미들의 무수를 및 저급 일킬 에스테르를 포함할 수 있다.

화학식 1c



(상기 식에서,

X는 1 대지 30개 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 탄소 원자의 하나 이상의 측쇄를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌 기이다)

그래프트 가교결합에 사용되는 개시제의 예로는 t-부틸페온시-2-에틸헥사노에이트, 쿠밀 퍼피닐레이트, t-부틸 퍼온시라우레이트, 벤조일 퍼온사이드, 라우로일 퍼온사이드, 옥타노일 퍼온사이드, 디-t-부틸 퍼

옥사이드, t-부틸쿠루 퍼옥사이드, 디쿠루 퍼옥사이드, 2,2-아조비스이소부틸로니트릴, 2,2-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2-아조비스(2,4-디메틸릴레로니트릴), 2,2-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸릴레로니트릴), 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,4-비스(t-부틸퍼옥시-카르보닐)시클로헥산, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)옥탄, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필)-벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 디-t-부틸디퍼옥시아소프트레이트, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판, 디-t-부틸퍼옥시-α-메틸숙시네이트, 디-t-부틸퍼옥시다메틸글루타레이트, 디-t-부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트, 디-t-부틸퍼옥시아젤레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 디메틸렌-글리콜-비스(t-부틸퍼옥시카르보네이트), 디-t-부틸퍼옥시트리메틸아자페미트, 트리스(t-부틸퍼옥시)트리마진 및 비닐 트리스(t-부틸퍼옥시)실리콘을 포함할 수 있다. 이를 개시제는 단량제 100 중량부 당 0.05 중량부 이상, 비람직하게는 0.1 내지 15 중량부의 양으로 단독으로 또는 배합물로서 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 폴리에스테로 수지는 다음과 같이 구성될 수 있다. 관능기를 갖는 수지의 예로는 비닐 중합체, 폴리에스테로 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레탄 수지, 살리콘 수지, 페놀계 수지, 폴리비닐 부티랄 수지, 승진, 변성 승진, 테르펜 수지, 지방족 또는 지환족 탄화수소 수지, 범유족 석유 수지, 천연 수지, 변성 밀레산 수지 및 푸란 수지를 포함할 수 있다. 이를 수지는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 결합체 수지를 구성하는 상기 수지 중 일부 또는 전부는 관능기를 가질 수 있다. 비닐 중합체 및 폴리에스테로 수지가 특히 바람직하다.

예를 들면, 비닐 중합체 형 결합제 수지에 산기를 제공하기 위한 단량체로서 카르복실산 단량체 또는 카르복실산 유도체 단량체를 사용하여 산기를 제공할 수 있으며, 그러한 단량체의 예로는 말레산, 시트라콘산, 디메틸말레산, 이타콘산, 알케닐숙신산 및 이들의 무수를; 불포화 2가 산, 예를 들면, 푸마르산, 메사로산 및 디메틸푸마르산 및 이들 불포화 2가 산의 모노에스테로, 아크릴산, 메타크릴산, 크로뮴산, 신남산 및 이들의 무수를; 살기 기재된 α, β-불포화 산 및 저금 지방산과의 무수를 및 이들 α, β-불포화 산의 무수를, 알케닐말론산, 알케닐글루타르산, 알케닐아디프산 및 이들의 무수를 및 모노에스테르를 포함할 수 있다.

본 발명에 사용되는 결합제 수지에 산기를 제공하기 위한 단량체로서 상기한 것들 중에서, α, β-불포화 2가 산, 예를 들면, 말레산, 푸마르산 또는 숙신산, 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 모노에스테로의 바람직한 예로는 모노에틸 말레이트, 모노에틸 말레이트, 모노부틸 말레이트, 모노에틸 말레이트, 모노옥틸 말레이트, 모노일릴 말레이트, 모노페닐 말레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노부틸 푸마레이트, 모노부틸 n-부테닐숙시네이트, 모노에틸 n-부테닐말로네이트, 모노에틸 n-도데닐글루타레이트 및 모노부틸 n-부테닐아디페이트를 들 수 있다.

상기 기재한 비닐 같은 카르복실산 (유도체) 단량체와 함께 산기를 갖는 비닐 중합체를 제공하기 위한 공단량체로서의 비닐 단량체의 예는 스티렌, 스티렌 유도체, 예를 들면, α-메틸스티렌, β-메틸스티렌, β-메틸스티렌, β-페닐스티렌, β-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, β-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, β-n-부틸스티렌, β-t-부틸스티렌, β-n-헥실스티렌, β-n-옥틸스티렌, β-n-노닐스티렌, β-n-데실스티렌 및 β-n-도데실스티렌; 에틸렌 게 불포화 모노올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 이소부틸렌; 불포화 폴리에, 예를 들면, 부타디엔; 할로겐화 비닐, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐리デン클로라이드, 비닐 브로마이드 및 비닐 폴루아이드; 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로파이네이트 및 비닐 벤조에이트, 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 미소부틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트; 아크릴레이트, 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 미소부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 및 페닐 아크릴레이트; 비닐 에테르, 예를 들면, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 미소부틸 에테르; 비닐 케톤, 예를 들면, 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤 및 메틸 이소프로페닐 케톤; N-비닐 화합물, 예를 들면, N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌 및 N-비닐파롤리돈; 비닐나프탈렌; 아크릴산 유도체 또는 메타크릴산 유도체, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 아크릴아미드를 포함할 수 있다. 이를 비닐 단량체는 단독으로 또는 2중 이상의 배합물로 사용될 수 있다.

미들 증 스티렌 기재 공중합체 및 스티렌-아크릴레이트-기재 공중합체를 제공하는 단량체의 배합물이 특히 바람직할 수 있다.

상기한 카르복실산 (유도체) 단량체와 함께 산기를 갖는 비닐 중합체를 제공하기 위한 공단량체의 일부로서 2개 이상의 중합성이 이중 결합을 갖는 가교결합 비닐 단량체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 가교결합 비닐 단량체는 상기한 가교결합 단량체를 중에서 선택할 수 있다.

가교결합 비닐 단량체는 다른 단량체 100 중량부 당 비람직하게는 0.01 내지 5.0 중량부, 보다 비람직하게는 0.03 내지 3.0 중량부의 비율로 사용할 수 있다. 0.01 중량부 이하에서는 가교결합에의 실질적인 참여를 기대할 수 있다. 5.0 중량부 이상에서는 과다한 가교결합이 혼입되어 결합제 수지 중의 다른 토너 성분의 정착성 및 분산성을 저해할 수 있다.

상기한 비닐-같이 특유한 점탄성은 결합제 수지 조성물의 선택 및 (또는) 조절, 제1 및 제2 가교결합 반응 유형, 제1 및 제2 가교결합 반응을 실행하는 시점 및 제1 및 제2 가교결합 반응의 조건을 적절히 배합하여 본 발명에 따른 토너에 제공될 수 있다.

그러나, 토너의 상업성의 목적을 위해서는 고 생산성의 고성능 토너를 제조하는 것이 바람직하다.

이러한 면에서, 본 발명에 따른 토너는 특히 바람직하게 제1 가교결합 반응은 적어도 결합제 수지 제조 단계에서 실시하고, 제2 단계는 토너 제조시 결합제 수지를 다른 토너 성분들과 용융 혼련하는 단계 중에서 실시하는 2단계 가교결합 공정을 통해 형성할 수 있다. 또한, 제1 가교결합 반응을 결합제 수지 제조

단계 중에 실시하고, 연속적으로 용융 혼련 단계 중에서 실시하는 것이 바람직하다.

2단계 가교결합 반응에 의하면 각각의 가교결합 반응에 의해 형성되는 가교결합 단계를 조절하면서 서로 다른 반응 속도를 갖는 다수의 가교결합 반응을 배합하여 특유한 점탄성을 갖는 본 발명에 따른 토너를 제조할 수 있다. 특히, 제2 가교결합 반응은 토너 제조시 용융 혼련 단계 중에 실시하기 때문에 토너 조성물에 기해지는 온도 및 전단력을 본 발명에서 한정된 범위내의 원하는 점탄성을 조절하여 제공하도록 혼련기의 혼련 조건에 의해 엄격히 조절될 수 있다.

혼련기의 혼련 조건은 혼련 시킬 조성물, 즉, 결합제 수지, 악스, 가교결합제 및 다른 성분에 따라 원하는 특성을 제공하도록 적절히 선택할 수 있다.

가교결합 반응 및 결합제 수지의 유형에 따라, 2단계 가교결합 공정이 아닌 제1 및 제2 가교결합 반응을 모두 토너 제조시 용융 혼련 단계 중에 실시하는 1단계 가교결합 공정을 사용하는 것이 또한 가능하다.

가교결합 반응의 가장 바람직한 배합으로는, 제1 가교결합 반응이 카르복실산기를 갖는 중합체와 글리시딜기 또는 히드록실기를 갖는 화합물(또는 중합체)과의 비교적 느린 반응, 즉 카르복실기와 글리시딜 또는 히드록실기 사이의 반응을 포함하고, 제2 가교결합 반응은 카르복실기와 상기 가교결합 반응 후에 형성된 글리시딜 또는 히드록실기를 갖는 중합체와 금속 할유 또는 아미노 또는 아미노기를 갖는 질소 함유 화합물 간의 비교적 빠른 반응으로서 카르복실기와 금속 원자, 금속 이온 또는 아미노 또는 아미노기 사이의 반응을 포함한다.

조절된 방식으로 용융 혼련 단계 중에 비교적 느린 제1 가교결합 반응을 충분히 달성하는 것은 어렵다. 하면, 비교적 빠른 제2 가교결합 반응을 결합제 제조 단계 중에 실시하면 과도하게 진행될 수 있다. 그 결과, 두 경우 모두, 본 발명에서 예정된 점탄성을 갖는 토너를 형성하는 것이 어렵다.

따라서, 카르복실기 할유 중합체와 글리시딜기 또는 히드록실기 할유 화합물(또는 중합체) 간의 제1 가교결합 반응 및 카르복실기 및 상기 제1 가교결합 반응에 의해 형성된 글리시딜 또는 히드록실기를 갖는 중합체와 금속 할유 화합물 또는 질소(즉, 아미노 또는 아미노기) 할유 화합물 간의 제2 가교결합 반응으로, 각각의 가교결합 반응을 쉽게 제어할 수 있는 2단계 가교결합 공정이 1단계 가교결합 공정 보다 바람직하다.

2단계 가교결합 공정을 통해 수지의 가교결합의 특유한 형태를 제공하는 다른 가교결합 반응을 임의로 조합함으로써, 생성되는 토너는 토너 성분의 우수한 분산 상태를 얻는 동시에 조절된 방식으로 특유한 점탄성을 가질 수 있으며, 이로써 우수한 성능을 보이는 토너가 안정하고 높은 생산성으로 제조될 수 있다.

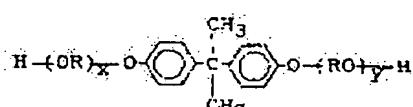
본 발명에 사용되는 비닐 중합체형 결합제 수지는 중합 개시제 존재 하에 용액 중합, 고상 중합, 혼탁 중합 또는 유액 중합으로 제조할 수 있다.

상기 중합 개시제는 그라프트 가교결합에 사용되는 개시제에 대한 상기 기재로부터 적절히 선택할 수 있다. 결합제 수지를 제공하는 중합에서, 중합 개시제는 결합제 수지를 구성하는 단량체(들)의 100-중량부 당 바람직하게는 0.05 중량부 이상, 보다 바람직하게는 0.1 내지 15 중량부 이상으로 사용할 수 있다.

결합제 수지로서 폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 이러한 폴리에스테르 수지의 바람직한 조성을 하기 위해 기재하였다.

2) 알코올 성분의 예로는 디올, 에를 를면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 내오펜틸 글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 및 하기 화학식 1b로 나타내어지는 유도체; 하기 화학식 1b로 나타내어지는 디올을 포함할 수 있다.

화학식 1a



(상기 식에서,

R은 에틸렌 또는 프로필렌기를 나타내고,

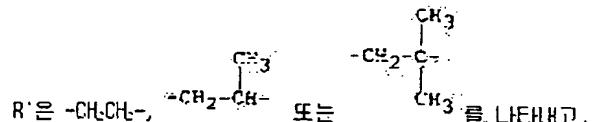
x 및 y는 독립적으로 0 또는 양의 정수를 나타내고,

단, x+y의 평균은 0 내지 100이다)

화학식 1b



(상기 식에서,



x 및 y 는 독립적으로 0 또는 양의 정수를 나타내고,

단, $x+y$ 의 평균은 0 대지 100이다.

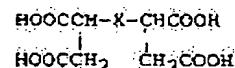
2) 산 성분은 2가 산 또는 그의 유도체일 수 있으며, 그의 예로는 벤젠디카르복실산, 예를 들면, 푸탈산, 테레프탈산 및 이들의 무수를 및 저급 알킬 에스테르; 일킬디카르복실산, 예를 들면, 측신산, 아디포산, 세부산 및 마젤리산 및 이들의 무수를 및 저급 알킬 에스테르; 알킬 또는 알케닐 치환 측신산 및 이들의 무수를 및 저급 알킬 에스테르 및 불포화 디카르복실산, 예를 들면, 푸마르산, 말레산, 시트라콘산 및 이타콘산 및 이들의 무수를 및 유도체를 포함할 수 있다.

3) 이상의 관능기를 갖고 또한 삼기한 알코올 산과 배합되어 가교결합 성분으로 작용하는 다가 알코올 및 (또는) 다가 산을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 다가 알코올의 예로는 1,2,3,6-헥산디트리올, 1,4-슬비탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올프로판 및 1,3,5-트리히드록시벤젠을 포함할 수 있다.

다) 카르복실산의 예로는 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,2,5-벤젠프트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,3-디카르복실-2-메틸-2-메틸렌카르복시프로판, 테트라(메틸렌카르복실)메탄, 1,2,2,8-옥타데트리카르복실산, 엠플 드리머산 및 이들의 무수를 및 저급 알킬 에스테르 및 하기 화학식 Ic로 나타내어지는 테트리카르복실산 및 이들의 무수를 및 저급 알킬 에스테르를 포함할 수 있다.

<화학식 1c>



(상기 식에서,

X 는 대지 30개 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 탄소 원자의 하나 이상의 촉媒를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알킬렌기거나 나타낸다)

폴리에스테르는 40 대지 60 몰% 바람직하게는 45 대지 55 몰%의 알코올 성분과 60 대지 40 몰%, 바람직하게는 55 대지 45 몰%의 산 성분을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 다관능성 성분은 전체 성분의 5 대지 60 몰% 비율로 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 왁스의 예로는 파리핀 왁스 및 그의 유도체, 몬탄 왁스 및 그의 유도체, 미질질 왁스 및 그의 유도체, 피셔-트로프쉐(Fischer-Tropsche) 왁스 및 그의 유도체, 폴리올레핀 왁스 및 그의 유도체 및 카르나우바 왁스 및 그의 유도체를 포함할 수 있다. 유도체는 산화물, 비닐 단량체와의 복합 공중합체 및 그레프트 변성물을 포함한다.

상기 것 외에, 알코올, 지방산, 에스테르, 케톤, 경화 카스톨유 및 그의 유도체, 식물성 왁스, 동물성 왁스, 광물성 왁스 또는 바셀린을 사용하는 것이 또한 가능하다.

본 발명에 사용되는 왁스의 바람직한 예로는 파리핀 왁스, 라디칼 중합에 의해 또는 자글러 촉매 존재 하에 올레핀의 중합에 의해 형성되는 저분자량 폴리올레핀 및 상기 중합의 부산물; 고분자량 폴리올레핀의 열분해에 의해 형성되는 저분자량 폴리올레핀; 촉매 존재 하에 일산화탄소 및 수소의 기체상 혼합물로부터 합성되는 탄화수소로부터의 증류 잔류물 또는 그러한 증류 잔류물을 수소화하여 형성되는 탄화수소로부터 얻어지는 왁스, 에스테르, 몬탄 유도체 및 불순물을 제거하여 정제한 지방산을 포함할 수 있다. 이들 왁스에 항산화제를 첨가할 수 있다.

특히 바람직한 왁스 종류는 파리핀 왁스, 자글러 촉매 존재 하에 에틸렌과 같은 올레핀을 중합하여 얻어지는 생성물 및 부산물; 수천개 미하의 탄소 원자, 바람직하게는 1000개 미하의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 기재로 한 왁스, 예를 들면, 피셔-트로프쉐 왁스를 포함할 수 있다.

가장 밝슬, 용매 방법, 전공 증류, 초임계 기체 추출 또는 분별 결정화(예를 들면, 용융 결정 또는 결정 여과)에 따라 상기 왁스를 분별하여 같은 분자량 분포를 갖는 왁스 생성물을 사용하는 것이 또한 바람직하다. 상기 왁스 생성물을은 분별 후에 산화, 불록 공중합 또는 그레프트 변성시키는 것이 또한 가능하다. 예를 들면, 저분자량 성분의 제거 또는 저분자량 성분의 추출 후 임의로 저분자량을 제거하기 위해 분별을 실시할 수 있고, 독단적인 분자량 분포를 제공할 수 있다.

본 발명에 사용되는 왁스는 바람직하게는 200 대지 1200, 보다 바람직하게는 250 대지 1,000의 수평균 분자량 (M_w), 300 대지 3600, 보다 바람직하게는 350 대지 3000의 중량 평균 분자량 (M_z) 및 3 미하, 보다 바람직하게는 2.5 미하, 특히 바람직하게는 2.0 미하의 M_w/M_z 비를 가질 수 있다.

왁스가 200 미하의 M_w 또는 300 미하의 M_z 를 가지면, 오프셋 방지 특성을 충분히 개선시키기 어려워진다. M_w/M_z 1200을 넘거나 M_z 가 3600을 넘는 경우에는, 정착성을 충분히 개선할 수 없다. M_w/M_z 3 미하인 경

우에는 정착성 및 오프셋 방지 특성을 모두 개선하기 어렵고 저장 안정성을 유지하기 어려워진다.

왁스의 분자량(분포)은 하기 조건 하에 GPC로 측정할 수 있다.

장치: 'GPC-150C' (워터스 캄파니 (Waters Co.)로부터 입수 가능)

칼럼: 'GMH-HT' 30 cm- 2연체(b|nary) (도소 가부시끼가이사로부터 입수 가능)

온도: 135°C

용매: 0.1% 미오늘을 함유한 o-디클로로벤젠

유속: 1.0 ml/분

샘플: 0.15% 샘플 0.4 mg

상기 GPC 측정을 기준으로, 샘플의 분자량(분포)을 일단 단분산 폴리스티렌 표준 샘플에 의해 작성된 보정 곡선을 기준으로 산출하고, 마크-호윙크 (Mark-Houwink) 점도식을 기초로 한 전환식을 사용하여 폴리에틸렌의 분포에 대응하는 분포로 재계산한다.

GPC 샘플은 하기 방식으로 제조할 수 있다.

왁스 샘플은 150°C에서 설정된 가열기 상에서 가열시킨 비이커 중의 o-디클로로벤젠에 넣고 샘플을 용해시킨다. 샘플을 용해한 후, 샘플 용액을 필터 단위에 두고 GPC 장치에 설치하여 필터 단위를 통과한 0.15 중량% 온도의 GPC 샘플을 GPC 측정한다.

본 발명에 사용된 왁스는 바람직하게는 70 내지 155°C 용점을 갖고 160°C에서 500 mAh/s 미하의 용융 점도를 갖고, 보다 바람직하게는 75 내지 140°C의 용점을 갖고 140°C에서 500 mAh/s 미하의 용융 점도를 갖고, 특히 바람직하게는 75 내지 125°C의 용점을 갖고 120°C에서 500 mAh/s 미하의 용융 점도를 갖는다.

왁스의 용점이 70°C 미만이면, 생성되는 토너의 블록킹 방지 특성이 악화될 수 있다. 155°C를 넘는 경우에는, 정착성 및 저온 오프셋 방지 특성을 개선하기가 어려워진다. 왁스가 160°C에서 500 mAh/s를 넘는 용융 점도를 가지면, 토너의 이형성을 개선하기가 어려워진다.

본원에서 언급된 왁스의 용점은 차동 주사 열량계 (DSC-7, 퍼킨-엘머 코포레이션 (Perkin-Elmer corp.)로부터 입수 가능)를 사용하여 ASTM D3418-82에 따라 하기 방식으로 측정된 값을 기준으로 한다.

2 내지 10 mg, 바람직하게는 약 5 mg의 증량을 갖는 샘플을 알루미늄 펜에 두고 참조물로서 블랭크 알루미늄 펜을 사용하면서 30 내지 200°C의 온도범위에서 10°C/분의 온도 상승 속도로 DSC 측정을 한다.

온도 증가 중에, 열흡수 주 피크는 30 내지 200°C의 온도 범위 내의 DSC 곡선 상에서 관찰한다. 열흡수 주 피크의 최고 온도를 본원에서는 용점으로 본다.

본원에 언급된 왁스의 용융 점도는 PKI, 0.5° 센서를 사용하면서, 6000 s⁻¹의 전단률 하에 측정을 위한 소정의 온도 (예, 160°C)에 조절된 온도 제어 오일 상에 놓인 용기에 담긴 샘플에 대해 회전 점도계 (VT-500, 하케 캄파니 (Haake Co.)로부터 입수 가능)를 사용하여 측정한 값을 기준으로 한다.

본 발명에서 왁스는 결합제 수지의 100 중량부 당 바람직하게는 0.1 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 12 중량부로 사용할 수 있다. 강기한 충량을 제공하기 위해 다수의 왁스를 배합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 토너는 일의의 적합한 안료 또는 염료를 포함하는 착색제를 함유할 수 있다. 예를 들면, 안료의 적합한 예로는 카본 블랙, 아닐린 블랙, 나프탈 헬로우, 한사 헬로우, 로디안 레이크, 윌리자린 레이크, 청산화철, 프탈로시아닌 블루 및 인단트린 블루를 포함할 수 있다. 이러한 안료는 정착 화성에 요구되는 광학 밀도를 제공하는데 필요한 양으로 예를 들면, 결합제 수지 100 중량부 당 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 10 중량부의 양으로 사용할 수 있다. 유사한 목적으로 염료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 야조 염료, 안트라퀴논 염료, 크산텐 염료 및 메틴 염료가 있으며, 이들은 결합제 수지 100 중량부 당 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.3 내지 10 중량부의 양으로 첨가될 수 있다.

본 발명에 따른 토너는 또한 착색제로서도 작용할 수 있는 분말형 자성 물질을 함유한 자성 토너로서 형성될 수 있다. 자성 물질 분말의 예로는 산화철, 예를 들면, 마그네타이트, 헤마타이트, 페리아이트, 금속, 예를 들면, 철, 코발트 및 니켈; 및 미들 금속과 다른 원소, 예를 들면, 알루미늄, 구리, 납, 망간, 주석, 아연, 안티몬, 베릴륨, 비스무쓰, 카드뮴, 칼슘, 망간, 셀레늄, 티타늄, 텅스텐 및 바나듐 및 이들의 혼합물의 합금을 포함할 수 있다.

자성 물질은 바람직하게는 2 Ah 미하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.5 Ah의 소평균 입도를 가질 수 있다. 2 Ah가 넘는 경우, 충분히 착색된 분말을 보이기 어려워진다. 자성 물질의 수평균 입도는 투과 현미경을 통해 2×10^4 내지 5×10^4 의 배율로 취한 사진 상에서 랜덤하게 선택한 100개 입자의 장축 직경을 측정하고 디지털화 장치 등을 사용하여 측정된 장축 직경의 평균을 취하여 결정할 수 있다.

이러한 자성 물질은 결합제 수지 100 중량부 당 바람직하게는 20 내지 200 중량부, 보다 바람직하게는 40 내지 150 중량부로 함유될 수 있다.

자성 물질의 함량이 20 중량부 미만이면, 충분히 착색된 분말을 얻을 수 없고 200 중량부를 넘으면 정착성이 손상을 입을 수 있다.

자성 물질은 바람직하게는 7.96×10^2 kA/m을 인가하여 측정했을 때 1.6 내지 23.9 kA/m의 보자력(Hc), 50 내지 200 Am²/kg의 포화 자화(σ_s), 및 2 내지 20 Am²/kg의 잔류 자화(σ_r)를 갖는 자성 입자를 포함할 수 있다.

상가한 자성 특성을 만족시킴으로써, 자성 률질은 높은 화상 밀도를 갖고 해상도와 농담 특성이 우수한, 흐림이 없는 화상을 제공할 수 있는 토너를 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 토너는 바람직하게 양전하 또는 음전하 조절제를 추가로 함유할 수 있다.

음전하 조절제의 예로는 나그로신 및 지방산, 글속염 등, 4급 암모늄염을 포함한 오늄염, 예를 들면, 트리부틸벤질암모늄, 1-하드록시-4-나프톨루포네이트, 밀 데트라부틸암모늄, 테트라클루오로보레이트, 및 포스포염을 포함하는 동족체와 그의 변성을 및 레이크 안료, 트리페닐메탄 염료 및 그의 레이크 안료 (예를 들면, 포스포팅스트산, 포스포클리브드산, 포스포팅스틱클리브드산, 탄산, 라우르산, 칼산, 페리시아네이트 및 페로시아네이트를 포함하는 렉킹제), 고급 지방산의 글속염, 디오르가노틴 산화물, 예를 들면, 디부틸린 산화물, 디옥틸틴 산화물 및 디시클로헥실틴 산화물, 및 디오르가노틴 보레이트, 예를 들면, 디부틸린 보레이트, 디옥틸린 보레이트 및 디시클로헥실틴 보레이트를 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 이들 중, 트리페닐메탄 레이크 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

음전하 조절제의 예로는 유기 글속 척률, 퀼레이트 화합물, 모노아조 글속 척률, 아세틸아세톤 글속 척률, 방향족 하드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산의 유기글속 척률, 방향족 하드록시카르복실산의 글속염, 페리카르복실산의 글속염 및 이를 산의 무수률 및 에스테르 및 페놀 유도체, 예를 들면, 비스페놀을 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 토너는 바람직하게는 4 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 5 내지 9 μm 의 중량 평균 입도 (D4)를 가질 수 있다.

토너의 중량 평균 입도가 10 μm 를 넘으면, 생성되는 토너 상에 토너가 과다하게 달릴 수 있으며, 그 결과 입은 선 재생능력이 악화되고, 분리 갈고리 흔적이 남을 수 있다. 4 μm 미하이면, 토너가 불충분하게 덮여, 특히 넓은 면적의 화상에서 화상 밀도가 감소되고 정착 부재 주변에 기록 시미트가 감길 수 있다.

토너의 중량 평균 입도 및 입도 분포는 예를 들면, 시약 등급 염화나트륨을 용해하여 제조할 수 있는 1% NaCl 수용액을 포함하는 전해질 용액 또는 'ISOTON-11' (카운터 사이언티픽 재팬 (Counter Scientific Japan))으로 구입 가능한 전해질 용액과 함께 쿨터 카운터 모델 TA-11 또는 쿨터 멀티사이저 11 (쿨터 일렉트로닉스 인크. (Coulter Electronics, Inc.))로부터 입수 가능)에 따라 측정할 수 있다. 측정을 위해, 전해질 용액 100 내지 150 mL 에 계면활성제 (바람직하게는 알킬 벤젠솔존산염) 0.1 내지 5 μL 를 분산제로서 첨가하고 샘플 2 내지 20 μL 을 첨가한다. 염이진 전해질 용액 중의 샘플 분산액을 약 1 내지 3분 동안 자외선 분산기로 분산 처리한 후 100 μL 구멍을 같은 상기 장치를 사용하여 입도 분포를 측정한다. 입도가 2.00 μm 보다 큰 토너 입자의 부피 및 수를 각각의 채널에 대해 측정하고, 토너의 부피 기준 분포 및 수 기준 분포를 계산한다. 부피 기준 분포로부터 각각의 채널의 대표값으로서 중앙값을 사용하여 토너의 중량 평균 입도 (D)를 계산한다.

사용된 채널은 2.00 - 2.52 μm , 2.52 - 3.17 μm , 3.17 - 4.00 μm , 4.00 - 5.04 μm , 5.04 - 6.35 μm , 6.35 - 8.00 μm , 8.00 - 10.08 μm , 10.08 - 12.70 μm , 12.70 - 16.00 μm , 16.00 - 20.20 μm , 20.20 - 25.40 μm , 25.40 - 32.00 μm 및 32.00 - 40.30 μm 의 13개 채널을 포함한다.

대전 안정성, 현상 특성, 유동성과 내구성을 향상시키기 위해 본 발명에 따른 토너를 외부로부터 실리카 미분말을 배합하여 사용하는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 실리카 미분말은 BET 법에 따라 질소 흡착법으로 측정하였을 때, 30 m^2/g 이상, 바람직하게는 50 내지 400 m^2/g 의 비표면적을 가질 수 있다. 실리카 미분말은 토너 100 중량부당 0.01 내지 8 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 비율로 첨가될 수 있다.

실리카 미분말은 소수성 및(또는) 조절된 대전성을 제공할 목적으로, 실리콘 바니스, 개질된 실리콘 바니스, 실리콘 오일, 개질된 실리콘 오일, 실란 커플링제, 반응기를 갖는 실란 커플링제 또는 다른 유기 규소 화합물과 같은 처리제로 처리될 수 있다. 둘 이상의 처리제를 배합하여 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 따른 토너는 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 아연 스테아레이트 분말 및 폴리비닐리덴 플루오리아이드 분말과 같은, 그 중에서도 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오리아이드와 같은 분말, 윤활제, 산화세륨 분말, 탄화규소 분말 및 스트론튬 디타네이트 분말과 같은, 그 중에서도 바람직하게는 스트론튬 티타네이트 분말과 같은 분말, 연마제, 산화티타늄 분말 및 산화알루미늄 분말, 그 중에서도 바람직하게는 소스성화된 유동성 부여제, 케이크 방지제, 카본 블랙 분말, 산화마이크로 분말, 산화안티돈 분말 및 산화주석 분말과 같은 전기전도성 부여제, 및 반대 극성의 미립자 및 흑색 미립자와 같은 현상성 개선제를 포함하는 다른 첨가제를 각각 비교적 소량으로 더 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 토너는 일정분체 현상제 또는 이성분체 현상제를 제공하기 위하여 사용될 수 있다. 이성분체 현상제를 제공하는 경우에, 토너는 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 중량%의 토너 농도를 제공하기에 적합한 비율로 캐리어 분말과 혼합될 수 있다.

이러한 목적으로 사용되는 캐리어는 공지된 것으로, 철 분말, 페리아트계 분말 및 니켈 분말과 같은 분말의 자성 률질, 유리 비드, 및 불소 함유 수지, 비닐 수지 또는 실리콘 수지와 같은 수지로 캐리어 률질을 포함하여 형성된 수지 도포된 률질이 포함될 수 있다.

본 발명에 따른 토너는

결합제 수지, 왁스, 앤료, 염료 및(또는) 자성 률질과 같은 철색제, 글속 함유 화합물, 및 선택적인 대전제어제 및 바리는 경우 다른 첨가제를 헨셀 혼합기 또는 률 밀과 같은 혼합기를 사용하여 충분히 혼합하고,

가열 롤러, 혼련기 또는 압출기와 같은 열 혼련 수단을 사용하여 살기 혼합물을 용융 혼련시켜 수지성 률질을 얻고, 왁스, 앤료 또는 염료를 분산 또는 용해시키고,

흔련된 산물을 냉각 고형화한 후,

분쇄화 및 분급화하는 공정

을 포함하는 방법을 통하여 제조될 수 있다.

수득된 토너는 또한 바리는 경우, 헨셀 혼합기와 같은 혼합기를 사용하여 다른 외부 첨가제와 충분히 혼합되어 정전하상 현상용 토너를 제공할 수 있다.

본 발명에서, 상기 언급된 것처럼 반응기를 갖는 결합제 수지 및 반응성 화합물을 사용하고, 토너 제조의 용융 혼련 단계 동안 이를 물질들의 가교 결합을 수행하는 것이 특히 중요하다. 가교 결합을 효과적으로 일으키기 위하여, 가열 온도 및 혼련기의 패를 또는 축 기구를 적절히 설정하여 혼련 동안 높은 수자 온도를 제공하고, 혼련기에서의 수자 전류 시간을 길게하는 것이 중요하다.

더욱 구체적으로, 후방 공급 패들, 전방 공급 패들 및 설비 또는 비공급 패들을 결합함으로써 혼련 영역을 형성하고, 혼련기 온도를 낮은 수준으로 설정하고, 높은 전단력의 인기하에 수지를 혼련함으로써 자체 월 생성에 의한 증가된 온도를 혼련하의 수지에 제공하는 것이 바람직하다.

혼련하의 수자 온도를 간단히 증가시키기 위하여, 혼련기 설정 온도를 증가시키는 것으로 충분하나, 이러한 경우 충분한 전단력을 우수한 물질 분산에 필요한 수지에 제공하는 것이 힘들며 혼련기에서의 균일한 가교 결합을 달성하기 어렵고, 이에 따라 가교 결합도가 변동하기 쉽다. 따라서, 적절한 패를 기구의 고안이 중요하다.

도 8 내지 13은 본 발명에 따른 토너를 제조하기 위한 용융 혼련 단계에 적절히 적용될 수 있는 바람직한 혼련기의 예로서 미축 압출기의 구조를 나타낸다.

도 8은 이러한 미축 압출기의 축단면을 나타내며, 도 9는 상기 압출기의 위에서 바라본 축의 자세한 설명도이다. 이를 도면을 참고로 할 때, 압출기는 모터에 의하여 구동되고, 공급 호퍼 (55) 아래에 배치된 벤트 (홀) (53) 및 공급 포트 (54)가 제공된 가열 실린더 (51)내에 풀려온 미축 또는 패를 샤프트 (52) 및 압출 포트 (55)를 포함한다. 도 8에 나타난 것처럼, 각각의 축 또는 패를 샤프트는 여러개의 축 영역과 혼련 영역으로 나누어져 교대로 배치된다. 각각의 축 영역은 도 10에 나타낸 것처럼 주입 축 (S)로 구성되며, 각각의 혼련 영역은 전방 공급 패를 (R) (도 11), 설비 또는 비공급 패를 (W) (도 12) 및 후방 공급 패를 (N) (도 13) 중 하나 또는 그의 적절한 조합으로 구성될 수 있다. 또 다른 축 또는 패를 샤프트의 정렬은 단순화된 형태로 도 14에서 설명된다.

이러한 미축 압출기의 바람직한 구현 예에서, 하나 이상의 혼련 영역은 제어된 방법으로 혼련 작용을 개선하기 위하여 비공급 패를 (W) 및 (또는) 후방 공급 패를 (L)이 제공된다. 이러한 바람직한 구현 예의 예는 도 14와 병행하여 도 15 및 도 16에 나타난다.

이제, 본 발명에 따른 화상 형성 방법의 구현 예를 도 4 및 도 5를 참조하여 설명한다. 정전하상 보유 부재 (감광 부재) (1)의 표면은 기본 대전기 (2)에 의하여 음 전위 또는 양 전위로 대전되고, 아날로그 노광 또는 레이저 빔 주사에 의하여 화상 광 (5)에 노출되어 감광 부재 상에 정전하상 (예를 들면, 레이저 빔 주사에 의한 디지털 잠상)을 형성한다. 그 후, 정전하상은 역전 현상 모드 또는 정규 현상 모드에 따라 현상 슬리브 (4) 상에 문반되는 자성 토너로 현상된다. 토너 (13)은 먼저 현상 장치 (9)의 용기로 공급되고, 자극 N, N, S, 및 S를 갖는 자석 (23)을 험유하는 현상 슬리브 (4) 위의 자성 블레이드 (11)에 의하여 총으로 도포된다. 현상 대역에서, 바이어스 전압 인가 수단 (12)에 의하여 교류 바이어스, 젤스 바이어스 및 (또는) DC 바이어스 전압을 현상 슬리브 (4)에 인가함으로써 감광 부재 (1)의 전기전도성 기관 (16) 및 현상 슬리브 (4) 사이에 바이어스 전기장이 형성된다.

이렇게 감광 부재 (1)에 형성된 자성 토너 상은 중간 전사 부재를 통하여 또는 그를 통하여 않고 기록 매체 (기록지) (P)상에 전사된다. 기록지 (P)가 전사 위치로 이동할 때, 증미 (P)의 후면 (즉, 감광 부재의 반대면)은 전사 대전기 (3)에 의하여 양으로 또는 음으로 대전되어 감광 부재 (1) 상의 음으로 또는 양으로 대전된 자성 토너 상이 기록지 (P)로 정전기적으로 전시된다. 그 후, 토너 상을 마충하는 기록지 (P)는 방전 수단 (22)에 의하여 전하가 제거되고, 감광 부재 (1)로부터 분리되고, 기밀기 (21)를 포함하는 고온 압착 롤러 정착 장치 (7)에 의하여 토너상의 고온가압 정착이 수행된다.

전사 단계 후에 감광 부재 (1) 상에 전류하는 전류 자성 토너는 세정 블레이드 (8)를 포함하는 세정 부재에 의하여 제거된다. 세정 흐름의 감광 부재 (1)은 제거 노출 수단 (6)에 의하여 전하가 제거되고, 다시 기본 대전기 (2)에 의하여 대전 단계가 시작되는 화상 사이클이 수행된다.

드럼 (1) 형태의 정전하상 보유 부재 또는 감광 부재는 전기전도성 지지체 (16) (도 5) 상에 형성된 감광 층 (15)을 포함할 수 있다. 비자성 원통형 현상 슬리브 (4)는 현상 위치에서 감광 부재 (1) 표면과 풍별한 방향으로 이동되도록 회전된다. 비자성 원통형 현상 슬리브 (4)의 내부에 다른 영구 자석 (자석 틀) (23)이 회전하지 않도록 배치된다. 현상 장치 (9)의 자성 토너 (13)은 현상 슬리브 (4)에 도포되고, 현상 슬리브 (4) 표면 및 자성 토너 입자 사이의 마찰에 의한 마찰 전기 전하가 제공된다. 더욱이, 현상 슬리브 (4) 표면 근처 (예를 들면, 50 내지 500 μm의 거리)에 철제 자성 블레이드 (11)를 다른 영구 자석의 한 자극에 대향하도록 배치함으로써 자성 토너는 현상 위치에서 감광 부재 (1) 및 현상 슬리브 (4) 사이의 유극과 동일한 또는 더 작은 균일한 액은 두께 (예를 들면, 30 내지 300 μm)로 조절된다. 현상 슬리브 (4)의 회전 속도는 감광 부재 (1) 표면의 경우에 동일하거나 또는 일정한 원주 속도를 제공하도록 조절된다. 자성 닉터 블레이드로서의 철 블레이드 (11)은 영구 자석으로 대체되어 반대 자극을 제공할 수 있다. 현상 위치에서, AC 바이어스 또는 젤스 바이어스 전압은 바이어스 전압 인가 수단 (12)로부터 현상 슬리브 (4)에 인가될 수 있다. AC 바이어스 전압은 바람직하게는 200 내지 4,000 Hz의 주파수 및 500 내지 3,000 볼트의 피크 대 피크 전압 Vpp를 가질 수 있다.

현상 위치에서의 감광 부재 표면상의 정전기력, AC 바이어스 또는 젤스 바이어스의 전기장의 작용하에서 자성 토너 입자는 감광 부재 (1) 상의 정전하상에 전시된다.

또한, 자성 블레이드를, 실리콘 고무와 같은 탄성 물질을 포함하는 탄성 블레이드로 대체하여, 자성 토너 층 두께를 조절하면서 현상 슬리브 상에 자성 토너 층을 도포하기 위한 압착력을 적용할 수 있다.

상기 언급된 특정 점탄성 때문에, 본 발명에 따른 토너는 바람직하게는 200 mm/초 미상의 프로세스 속도를 갖는 고속 기계에서 사용될 때 특히 유리한 효과를 나타낼 수 있다.

본 발명에 따른 화상 형성 방법에서, 감광 부재는 무정형 규소 (a-Si), 유기 광도체 (OPC), 셀레늄 또는 다른 무기 광도체를 포함할 수 있다. 연속 화상 형성동안 잠상 전위의 안정성의 관점에서, a-Si 또는 OPC를 사용하는 것이 바람직하며, 감광 부재의 큰 내구성을 필요로 하는 상기 설명된 고속 기계를 사용할 경우 a-Si가 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 토너가 적용될 수 있는 또 다른 화상 형성 방법은 도 6를 참고로 하여 설명된다.

도 6을 참고로 할 때, 정전하상 보유 부재로서의 감광 드럼 (101)의 표면은 기본 대전 수단으로서 접촉 (롤러) 대전 수단 (119)에 의하여 내가티브 극성으로 대전되고, 레이저로부터의 화상 주사 광 (115)에 노출되어, 감광 드럼 (101) 상에 디지털 정전 잠상을 형성한다. 디지털 잠상은 디지털 잠상 (105) 및 토너 층 두께 조절 부재로서 탄성 조절 블레이드 (111)를 둘러싸고 있는 현상 슬리브 (108) (토너 운반 부재)에 장착된 현상 장치의 호파 (103)에 유지된 자성 토너 (104)로 역전 화상 모드로 형성된다. 도 6에 나타낸 것처럼, 현상 부위 (0)에서 감광 드럼 (101)의 정전 기판은 접지되고, 현상 슬리브 (108)에는 바이어스 전압 인가 수단 (109)로부터 교류 바이어스 펄스 바이어스 및 (또는) 직류 바이어스가 공급된다. 기록 매체 (P)가 이송되어 전사 위치에 도달하면, 기록 매체 (P)의 후면 (감광 드럼의 반대측)은 전압 인가 수단 (114)에 연결된 전사 수단으로서의 접촉 전사 수단 (113)에 의하여 대전되고, 이에 따라 감광 드럼 (101) 상에 형성된 토너상은 기록 매체 (P) 상에 전사된다. 그 후, 기록 매체 (P)는 감광 드럼 (101)로부터 분리되고, 정착 수단으로서 고온 가압 롤러 정착 장치 (117)에 이송되어 토너상은 기록 매체 (P)상에 정착된다.

전사 단계 후에, 감광 드럼 (101) 상에 잔류하는 자성 토너 (104) 부분은 세정 블레이드 (118a)를 갖는 세정 수단 (118)에 의하여 제거된다. 잔류 토너의 양이 거의 없으면, 세정 단계는 생략될 수 있다. 세정 후의 감광 드럼 (101)은 제거 노출 수단 (116)에 의하여 전하가 제거되고, 기본 대전 수단으로서 접촉 (롤러) 대전 수단 (119)에 의한 대전 단계로부터 시작되는 일련의 상기 언급된 단계가 수행된다.

상기 언급된 일련의 단계에서, 감광 드럼 (101) (예를 들면, 정전 잠상 보유 부재)은 감광층 및 전기전도성 기판을 포함하며, 지시된 화살표 방향으로 회전한다. 비자성 슬리더 형태의 토너 운반 부재로서 현상 슬리브 (108)는 현상 부위 (0)에서 감광 드럼 (101)의 표면 이동 방향으로 이동하도록 회전한다. 현상 슬리브 (108) 내부에, 디지털 영구 자석 (자석 룰) (105)는 회전하지 않도록 배치된다. 현상 용기 (103)의 자성 토너 (104)는 현상 슬리브 (108) 상에 도포되고, 현상 슬리브 (108) 표면 및 (또는) 다른 자성 토너 입자간의 마찰에 의한 마찰 전기 전하, 예를 들면, 음 전하가 제공된다. 더욱이, 탄성 조절 블레이드 (111)은 현상 슬리브 (108)에 대하여 탄성적으로 기인되어 현상 부위 (0)에서의 감광 드럼 (101) 및 현상 슬리브 (108) 사이의 갭보다 더 작은 균일한 작은 두께 (30 내지 300 μ m)로 토너 층을 조절한다. 현상 슬리브 (108)의 회전 속도는 그 표면 속도가 감광 드럼 (101)의 표면 속도와 일정적으로 동일하거나 또는 일정하도록 조정된다. 현상 부위 (0)에서, 현상 슬리브 (108)에 바이어스 전압 인가 수단 (109)로부터 AC 바이어스, AC-DC 증폭된 바이어스의 펄스 바이어스를 포함하는 바이어스 전압이 공급될 수 있다. AC 바이어스는 200 내지 4000 Hz의 및 500 내지 3,000 볼트의 V_{pp} 를 가질 수 있다. 현상 부위에서, 자성 토너는 감광 드럼 (101) 표면 및 현상 바이어스 전압 상의 정전기력의 작용하에 정전하상 측에 전사된다.

상기 설명한 화상 형성 장치가 팩시밀리용 프린터로 사용되는 경우에, 상기 언급된 화상 노출 수단은 수용된 데이터의 인쇄용에 해당한다. 도 7은 블록 다이어그램을 사용하여 이러한 구현 예를 나타낸다.

도 7과 관련하여, 제어기 (131)은 화상 기록기 (또는 화상 기록 장치) (130) 및 프린터 (139)를 제어한다. 전체 제어기 (131)는 CPU (중앙 처리 장치) (137)에 의하여 조절된다. 화상 기록기 (130)의 기록 데이터는 전사기 회로 (133)를 통하여 팩시밀리와 같은 또 다른 단말기로 전사된다. 다른 한편, 팩시밀리와 같은 또 다른 단말기로부터 수용된 데이터는 수용기 회로 (132)를 통하여 프린터 (139)로 전사된다. 화상 메모리 (136)은 지정된 화상 데이터를 저장한다. 프린터 제어기 (138)은 프린터 (139)를 제어한다. 도 7에서, 참조 번호 (134)는 전화기 셋트를 나타낸다.

더욱 구체적으로, 라인 (또는 회로) (135)로부터 수용되는 화상 (라인에 의하여 연결된 떨어진 단말기로 부터 받은 화상 정보)는 수용기 회로 (132)에 의하여 변조되고, CPU (137)에 의하여 해독되고, 연속적으로 화상 메모리 (136)에 저장된다. 한편 이상에 해당하는 화상 데이터가 화상 메모리 (136)에 저장될 때, 화상 기록은 해당 면에 따라 영향을 받는다. CPU (137)은 화상 메모리 (136)으로부터 한 면에 해당하는 화상 데이터를 기록하고, 한 면에 해당하는 해독된 데이터를 프린터 제어기 (138)로 전시된다. 프린터 제어기 (138)는 CPU (137)로부터의 한면에 해당하는 화상 데이터를 수용할 때, 프린터 제어기 (138)는 프린터 (139)를 제어하여 그 면에 해당하는 화상 데이터 기록을 수행한다. 프린터 (139)에 의하여 기록되는 동안, CPU (137)은 다음 면에 해당하는 또 다른 화상 데이터를 수용한다.

따라서, 화상의 수용 및 기록은 상기 언급된 방법으로 도 7에 나타낸 장치를 사용하여 수행될 수 있다.

<설시예>

이하, 본 발명은 실시예를 들어 더욱 구체적으로 설명하지만, 이는 어떠한 면에서도 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

<공중합체 합성에>

글리시딜 아크릴레이트	20: 중량부
스티렌:	70: 중량부

n-부틸아크릴레이트	10. 중량부
2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판	1.0 중량부

상기 각 성분을 300 중량부의 크실렌과 함께 4목 플라스크에 넣고, 크실렌의 환류하에 6시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용매를 제거하여, GPC 측정법에 따라 1.2×10^4 의 중량 평균 분자량(M_w)을 나타내는 공중합체 (A)를 수득하였다.

<공중합체 합성예 2>

글리시딜 아크릴레이트	40. 중량부
스티렌	50. 중량부
n-부틸아크릴레이트	10. 중량부
2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판	1.0 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 공중합체 합성예 1에서와 동일한 방법으로 공중합체 (B) ($M_w = 1.3 \times 10^4$)를 수득하였다.

<공중합체 합성예 3>

글리시딜 아크릴레이트	10. 중량부
스티렌	80. 중량부
n-부틸아크릴레이트	10. 중량부
2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판	1.0 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 공중합체 합성예 1에서와 동일한 방법으로 공중합체 (C) ($M_w = 1.1 \times 10^4$)를 수득하였다.

<공중합체 합성예 4>

스티렌	63. 중량부
n-부틸아크릴레이트	25. 중량부
모노부틸 말레이트	12. 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	1.5 중량부

200 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고, 질소로 충분히 폭기한 후에 교반하면서 환류 온도로 가열하였다. 환류하의 크실렌을 함유하는 플라스크에, 상기 각 성분을 4시간 동안 적기하고, 그 후 크실렌의 환류하에 중합반응을 증료한 후 용매를 제거하여 공중합체 (D) ($M_w = 3500$)를 수득하였다.

<공중합체 합성예 5>

스티렌	69. 중량부
n-부틸아크릴레이트	25. 중량부
메타크릴산	6. 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	1.5 중량부

200 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고, 질소로 충분히 폭기한 후에 교반하면서 환류 온도로 가열하였다. 환류하의 크실렌을 함유하는 플라스크에, 상기 각 성분을 4시간 동안 적기하고, 그 후 크실렌의 환류하에 중합반응을 증료한 후 용매를 제거하여 공중합체 (E) ($M_w = 3800$)를 수득하였다.

<결합제 합성예 1>

스티렌	84. 중량부
n-부틸아크릴레이트	16. 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	2 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에 중합반응을 증료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (A) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고 교반하여, 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고 용매를 제거하여, 결합제 수지 1을 회수하였다.

<결합제 합성예 2>

스티렌	84. 중량부
n-부틸아크릴레이트	16. 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	1.8 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (A) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 2를 회수하였다.

<결합제 합성 예 3>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.2 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 8 중량부의 공중합체 (A) 및 35 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 3를 회수하였다.

<결합제 합성 예 4>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.3 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 5 중량부의 공중합체 (C) 및 20 중량부의 공중합체 (E)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 4를 회수하였다.

<결합제 합성 예 5>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	1.6 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 8 중량부의 공중합체 (A) 및 35 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 5를 회수하였다.

<결합제 합성 예 6>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	3 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 5 중량부의 공중합체 (A) 및 20 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 6를 회수하였다.

<결합제 합성 예 7>

스티렌	86 중량부
n-부틸아크릴레이트	14 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	1 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (A) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 7를 회수하였다.

<결합제 합성 예 8>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.7 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (A) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 6을 회수하였다.

<결합제 합성 예 9>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.8 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 8 중량부의 공중합체 (C) 및 35 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 9를 회수하였다.

<결합제 합성 예 10>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	1.2 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 5 중량부의 공중합체 (B) 및 20 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 10을 회수하였다.

<결합제 합성 예 11>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.7 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 5 중량부의 공중합체 (C) 및 20 중량부의 공중합체 (E)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 11을 회수하였다.

<결합제 합성 예 12>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	1.5 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6.5 중량부의 디비닐벤젠, 5 중량부의 공중합체 (A) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 12를 회수하였다.

<결합제 합성 예 13>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (C) 및 35 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 13을 회수하였다.

<결합제 합성 예 14>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.4 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 10 중량부의 공중합체 (A) 및 22 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 14를 회수하였다.

<결합제 합성 예 15>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	2.4 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 6 중량부의 공중합체 (A) 및 22 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 15를 회수하였다.

<결합제 합성 예 16>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	1.3 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 12 중량부의 공중합체 (C) 및 28 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 16를 회수하였다.

<결합제 합성 예 17>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	4 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 5 중량부의 공중합체 (C) 및 35 중량부의 공중합체 (E)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 17를 회수하였다.

<결합제 합성 예 18>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	0.5 중량부
디비닐벤젠	0.5 중량부

불완전하게 비누화된 폴리비닐 알콜 0.2 중량부를 함유하는 물 200 중량부에 격렬히 교반하면서 상기 각 성분들을 적기하여 혼탁액을 형성하였다. 이 혼탁액을 8시간 동안 80°C에서 혼탁 중합반응을 수행하였다. 반응 후에, 중합물을 물로 세척하고, 털수시키고, 건조시켜, 결합제 수지 18를 회수하였다.

<결합제 합성 예 19>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	4 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 이어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 2 중량부의 공중합체 (C) 및 20 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크실렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 19를 회수하였다.

<결합제 합성 예 20>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
디-t-부틸 퍼옥사이드	0.7 중량부

300 중량부의 크실렌을 4목 플라스크에 넣고 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로

충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 미어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 8 중량부의 공중합체 (B) 및 35 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크릴렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 20을 회수하였다.

<결합제 합성 예 21>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	2 중량부

300 중량부의 크릴렌을 4목 플라스크에 넣고, 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 미어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 10 중량부의 공중합체 (B) 및 44 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크릴렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 21을 회수하였다.

<결합제 합성 예 22>

스티렌	84 중량부
n-부틸아크릴레이트	16 중량부
Di-t-부틸 퍼옥사이드	3 중량부

300 중량부의 크릴렌을 4목 플라스크에 넣고, 교반하면서 4시간 동안 상기 각 성분들을 적기하고, 질소로 충분히 폭기한 후에, 환류 온도로 가열하였다. 미어서, 2시간 후에, 중합반응을 종료하였다. 그 후, 3 중량부의 공중합체 (A) 및 15 중량부의 공중합체 (D)를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해시키고, 교반하여 크릴렌의 환류하에 가교결합을 수행하고, 용매를 제거하여 결합제 수지 22를 회수하였다.

<결합제 합성 예 23>

공중합체 (D)	30 중량부
스티렌	45.65 중량부
n-부틸 아크릴레이트	20 중량부
모노부틸 말레이트	4.0 중량부
디비닐벤젠	0.35 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.0 중량부
Di-t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트	0.5 중량부

불완전하게 비누화된 폴리비닐 알콜 0.2 중량부를 함유하는 를 200 중량부에 격렬히 교반하면서 상기 각 성분들을 적기하여 혼탁액을 형성하였다. 미 계를 8시간 동안 80°C에서 혼탁 중합반응을 수행하였다. 반응 후에, 중합물을 물로 세척하고, 할수시키고 건조시켜, 결합제 수지 23을 회수하였다.

<실시 예 1>

결합제 수지 1 사산화 삼철 1 (수평균 입도 (Dn) = 0.2 Am, Hc = 8.2 kA/m, σ = 86.5 Am ² /kg, σ = 9.1 Am ² /kg)	100 중량부 90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료 살리실산 알루미늄 칙물 폴리에틸렌 액스 1 (용점 (T _g) = 77°C, 160°C에서의 용융 점도 (V ₁₆₀) = 8 mPa·초)	2 중량부 0.5 중량부 6 중량부

상기 각 성분들을 미리 혼합하고, 전방 공급 패들 (R)이외에 비공급 패들 (W)과 후방 공급 패들 (L)이 제공된 혼련 영역 (L₁ 및 L₂)을 포함하고, 150°C의 설정 실린더 온도를 갖는 도 15에 나타낸 패들 구조를 갖는 미죽 압출기를 통하여 용융 혼련 시켰다. 미 혼련된 산물을 넓개하고, 절단 밀로 거칠게 분쇄하고, 미어서 세트 기류 (air stream)을 사용하는 분쇄기로 미분쇄하고, 미어서 풍력 분급기로 분급하여 7.0 Am의 중량 평균 입도 (D4)를 갖는 흑색 미분말 (토너 1)을 수득하였다. 토너 1의 점탄성, GPC 분석에 의한 분자량 분포 및 몇 가지 다른 특성 (THF 불용성 성분 (THF_{un} (중량%)) 및 중량 평균 입도 (D4) 포함)을 하기 실시예에서 제조된 다른 토너의 것과 함께 표 1에 나타낸다. 토너 1의 점탄성 및 GPC 크로마토그램을 나타내는 그래프를 각각 도 1 및 도 2에 나타낸다.

상기 제조된 100 중량부의 토너 1을 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 소수성 쿠로이드 살리카 미분말 A (BET 비표면적 (S_{et}) = 95 m²/g)와 혼합하여 토너 입자의 표면상에 쿠로이드 살리카 미분말을 보유하는 양대전성 자성 토너 1을 제조하였다. 그 후, 자성 토너 1로 저온 정착성, 오프셋 방지 특성, 정착 쿠러

오염, 블로킹 방지 특성 및 현상 성능을 평가하기 위한 실험을 수행하였다.

그 결과, 자성 토너 (1)은 우수한 저온 정착성 및 오프셋 방지 특성을 나타내었고, 정착 룰러 주변에의 정착 시트의 감김이나 또는 형성된 정착 화상에서의 분리 갈고리 흔적을 남기지 않았다. 결과의 화상은 연속 화상 형성의 초기 단계 및 50,000매 시트에서 우수한 흐림 없는 수준을 나타내었다. 감광 부재 상에서의 블로킹 방지 특성 또는 토너 응착과 관련한 어떠한 문제도 관찰되지 않았다. 평가 결과를 하기 실시예에서 제조하여 평가한 다른 토너의 결과와 함께 표 2에 요약하였다.

자세한 평가 실험은 다음과 같다.

실험기계

도 4에 나타낸 구조를 갖고, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 수지층의 표면을 갖는 정착 룰러가 장착된 상업적으로 시판되는 전자사진 복사기 (NP6750, 캐논 가부시끼가미사 제조)를, 음대전성 a-Si 감광 드럼과 그에 채택되는 바이어스 전원을 이용하여 양대전성 토너를 사용할 수 있도록 개조하였다.

정착 성능

상기 개조된 실험 기계의 정착 장치로 가변 정착 온도를 허용하는 가열 룰러형 외부 정착 장치를 제공하여, 저온 정착성 및 오프셋 방지 특성 실험을 수행하기 위해 사용하였다.

8.5 mm의 니p(nip)과 400 mm/초의 프로세스 속도를 제공하도록 외부 정착 장치를 설정하였다. 정착 온도를 100 내지 245°C의 온도 범위에서 각각 5°C 간격으로 설정하고, 각 온도에서 정착된 화상을 렌즈 세정 시로 50 g/cm²의 부하로 연마하여 정착 개시 온도 (T_{onset})로서 화상 농도를 최대 10% 저하시키는 최저 정착 온도를 결정하였다. 더욱이, 정착 온도가 증가함에 따라, 오프셋이 없는 최저 온도를 저온 오프셋 없는 (초기) 시점 (T_{onset, initial})으로 결정하고, 오프셋이 없는 최고 온도를 고온 오프셋 없는 (말기) 증점 (T_{onset, final})으로 결정하였다.

현상 성능, 토너 응착, 정착 룰러 감김 방지성 및 분리 갈고리 흔적 방지성

상기 언급한 실험 기계 (개조된 NP6750)에 출진 시킨 약 300 g의 토너를 사용하여 50,000매 시트에 대해 연속 화상 형성을 수행하여, 초기 단계 및 50,000 번째 시트에서의 화상 흐림, 감광 부재로의 응착 및 정착 룰러 주변에의 정착 시트의 감김, 및 50,000매 시트에 대한 연속 화상 형성 후에 슬리드 흑색 화상을 재생할 때 슬리드 흑색 화상 상의 분리 갈고리 흔적을 평가하였다.

흐림은 반사계 (도교 덴소구 가부시끼가미사 시판)로 축정한 백색도를 기준으로 블랙크 백색 기록지의 백색도와 슬리드 백색 화상을 형성 시킨 백색 기록지의 백색도 사이의 차이로서 결정하였다.

감광 부재에의 응착은 다음 기준에 따라 육안으로 평가하였다.

- A: 감광 부재 모두에서 토너의 응착이 관찰되지 않음.
- B: 감광 부재 상에 다소의 토너 응착이 관찰되나, 결과의 화상에서는 인식되지 않음.
- C: 슬리드 흑색 화상에서 백색 점과 같은 화상 틀락이 관찰됨.
- D: 슬리드 흑색 화상에서 점 내지 유성 형태의 화상 틀락이 관찰됨.

정착 룰러 주변에의 감김은, 4.5 mm 폭의 선단 면백 미외에 A4 크기의 종이 시트상에 전체 슬리드 흑색 화상을 재생함으로써 다음 기준에 따라 평가하였다.

(정착 룰러 주변에의 감김)

- A: 정착 후에 기록 시트는 원활하게 방출됨.
- B: 정착 후에 기록 시트는 분리 갈고리에 의해 문제없이 방출됨.
- C: 정착 및 방출 후에 기록 시트의 고임이 수반됨.
- D: 정착 후의 기록 시트는 종이 틈을 초래함.

(분리 갈고리 흔적)

- A: 정착된 (슬리드 흑색) 화상 모두에 분리 갈고리 흔적이 관찰되지 않음.
- B: 정착된 화상에 분리 갈고리의 1 내지 2개의 약한 흔적 라인이 수반됨.
- C: 정착된 화상에 분리 갈고리의 3 내지 4개의 약한 흔적 라인이 수반됨.
- D: 정착된 화상에 분리 갈고리의 5 내지 6개의 약한 흔적 라인이 수반됨.

정착 룰러 오염

토너 응착을 평가하기 위하여 수행된 결과 유사한 화상 형성 실험을, 2 라인/cm의 밀도로 도시된 각각 0.2 mm의 폭의 가로선과 세로선의 조합을 포함하는 격자 모양을 재생함으로써 50,000매의 시트에서 수행하였다. 그 후, 정착 룰러에 대한 토너 분착 및 슬리드 흑색 화상에서의 틀락을 초래하는 데 대한 그의 영향을 관찰하여 다음 기준에 따라 평가하였다.

- A: 정착 룰러 모두에서 오염이 관찰되지 않음.
- B: 정착 룰러에서 부착된 토너의 사소한 라인이 관찰되었으나, 결과의 화상에 대한 영향은 관찰되지 않음.
- C: 슬리드 흑색 화상에서 5 cm 폭 당 약 1 라인의 비율로 슬리드 흑색 화상에서 백색 틀락 라인이

관찰됨.

D: 원래의 격자 화상의 것에 해당하는 비율로 슬리드 흑색 화상에서 백색 틀락 리인이 관찰됨, 블로킹 방지 특성

약 10 μm 토너 시료를 100 cc의 플라스틱 컵에 넣고, 50°C에서 3일간 방치하였다. 그 후 토너의 상태를 확인하였다.

A: 응집물이 관찰되지 않음.

B: 다소의 응집물이 관찰되나, 쉽게 깨짐.

C: 다소의 응집물이 관찰되며, 진탕해야 깨짐.

D: 응집물은 될 수 있으며, 쉽게 깨지지 않음.

<실시예 2>

결합제 수지 2	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
모노아조 금속 치물	2 중량부
슬리실산 알루미늄 치물	0.5 중량부
폴리에틸렌 액스 2	6 중량부
(융점 (T_{m}) = 150°C, $\eta_{\text{sp},c} = 15 \text{ mPa.s}$)	

표 1에 나타낸 특성을 갖는 흑색 미분말 (토너 2) ($\text{D}_4 = 7.2 \mu\text{m}$)를 상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조하였다.

상기 제조된 100 중량부의 토너 2를 외부에서 0.8 중량부의 음대전성 소수성 클로이드 실리카 미분말 B ($S_{\text{et}} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$)와 혼합하여 음대전성 자성 토너 2를 제조하고, 도 4에 나타낸 구조를 가지며 음대전성 토너를 사용하기 위하여 채택된 습업적으로 시판되는 전자사진 복사기 (NP6750, 캐논 가부사끼가이사 제조)를 사용하여 감광 부재 또는 바이어스 전원과 관련된 개조없이 실시예 1에서 평가한 것과 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 그 결과를 하기 실시예에서 얻은 결과와 함께 표 2에 나타내었다.

<실시예 3>

결합제 수지 3	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
슬리실산 알루미늄 치물	0.5 중량부
폴리에틸렌 액스 3	6 중량부
(융점 (T_{m}) = 85°C, $\eta_{\text{sp},c} = 9 \text{ mPa.s}$)	

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 3) ($\text{D}_4 = 6.8 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 3를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 3를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 4>

결합제 수지 4	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
슬리실산 알루미늄 치물	0.5 중량부
폴리에틸렌 액스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 4) ($\text{D}_4 = 6.9 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 4를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 4를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 5>

결합제 수지 5	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부

마세틸마세톤 철 학률	0.5 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 5) (D4 = 7.0 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 5를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 5를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 6>

결합제 수지 6	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
실리실산 알루미늄 학률	0.5 중량부
폴리프로필렌 왁스 4 (용점 (T_{mp}) = 135°C, $\eta_{sp, c}$ = 215 mPa.초)	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 6) (D4 = 6.8 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 6를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 6를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 7>

결합제 수지 7	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
마세틸마세톤 철 학률	0.7 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 7) (D4 = 7.1 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 7를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 7를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 8>

결합제 수지 8	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
마세틸마세톤 철 학률	0.5 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 8) (D4 = 7.0 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 8를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 8를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 9>

결합제 수지 9	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
마세틸마세톤 철 학률	0.1 중량부
폴리에틸렌 왁스 3	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 9) (D4 = 6.8 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 9를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 9를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 10>

결합제 수지 10	100: 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크: 안료	2 중량부
살리실산 알루미늄: 척물	1.0 중량부
폴리에틸렌: 왁스 5	6 중량부
(용점 (T_m) = 74°C, V_{wo} = 7 mPa.s)	

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 10) ($D4 = 7.2 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 10을 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 살리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 10을 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 11>

결합제 수지 11	100: 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크: 안료	2 중량부
살리실산 알루미늄: 척물	0.3 중량부
폴리프로필렌: 왁스 4	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 11) ($D4 = 7.1 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 11을 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 살리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 11을 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 12>

결합제 수지 12	100: 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크: 안료	2 중량부
살리실산 알루미늄: 척물	0.7 중량부
폴리에틸렌: 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 12) ($D4 = 7.0 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 12를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 살리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 12를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 13>

결합제 수지 13	100: 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크: 안료	2 중량부
마세틸마세톤: 철 척물	0.7 중량부
폴리에틸렌: 왁스 1	3 중량부
폴리에틸렌: 왁스 3	3 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 13) ($D4 = 6.9 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 13를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 살리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 13를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 14>

결합제 수지 14	100: 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
모노아조: 금속: 척물	2 중량부
살리실산: 알루미늄: 척물	0.5 중량부
폴리에틸렌: 왁스 3	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 14) ($D4 = 7.0 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 14를 외부에서 0.8 중량부의 음대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 음대전성 자성 토너 14를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 15>

전체 실린더 온도를 170°C 로 설정하고, 증가된 수의 흑방 공급 패들 (L) 및 비공급 패들 (R)이 구비된 혼련 영역을 갖는 도 16에 나타낸 패들 기구를 갖는 혼련 기계를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 15) ($D4 = 7.1 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 15를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 음대전성 자성 토너 15를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 16>

실시예 1에서 사용된 폴리에틸렌 액스 1 대신에 파세 트로프쉬 액스 6 (용점 (T_g) = 105°C , $V_{100^\circ\text{C}} = 11 \mu\text{Pa}\cdot\text{초}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 16) ($D4 = 7.0 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 16를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 음대전성 자성 토너 16를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 17>

실시예 1에서 사용된 사산화삼철 1 대신 사산화삼철 2 ($Dn = 0.18 \mu\text{m}$, $Hc = 11.5 \text{ kA/m}$, $\sigma_s = 8.25 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $\sigma_r = 12.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 17) ($D4 = 7.1 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 17를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 음대전성 자성 토너 17를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

<실시예 18>

100 중량부의 토너 1을 실시예 1에서 사용된 양대전성 실리카 미분말 A 대신에 0.8 중량부의 양대전성 실리카 미분말 B ($S_{ET} = 125 \text{ m}^2/\text{g}$)와 외부에서 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양대전성 자성 토너 18을 제조하였다. 실시예 1에서와 동일한 방법으로 자성 토너 18을 평가하였다.

<비교예 1>

결합제 수지 15	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
폴리에틸렌 액스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 19) ($D4 = 6.8 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 트너 19를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 콜로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 19를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 19는 실시예 1의 자성 토너 1 보다 불량한 저온 오프셋 방지 특성 및 고온 오프셋 방지 특성을 나타내었다. 더욱이, 자성 토너 19는 정착 률러에 대하여 정착 시트의 감김을 초래하였다. 평가 결과는 상기 설명한 실시예 및 하기 비교예의 결과와 함께 하기 표 20에 나타났다.

<비교예 2>

결합제 수지 16	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
모노마조 헥사크릴	2 중량부
실리실산 알루미늄 치를	1.0 중량부
폴리에틸렌 액스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 20) ($D4 = 7.1 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 20를 외부에서 0.8 중량부의 음대전성 콜로이드 실리카 B와 혼합하여 음대전성 자성 토너 20를 제조하고, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 20은 실시예 2의 자성 토너 2 보다 불량한 저온 정착성을 나타내었으며, 더욱이 정착 률러에 대하여 정착 시트의 감김을 초래하고, 정착된 화상에서 분리 칼고리 흔적 및 정착 률러의 오염에 의한 백색 화상의 탈락이 초래되었다.

<비교 예 3>

결합제 수지 17	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
아세틸아세톤 철 척률	0.3 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 21) ($D4 = 6.8 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 21을 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 21을 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너는 정착 룰러에 대하여 정착 시트의 감김을 초래하고, 정착된 화상에서 분리 같고리 흔적을 초래하였으며, 또한 불량한 블로킹 방지 특성을 나타내었다.

<비교 예 4>

결합제 수지 18	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 22) ($D4 = 7.1 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 (22)를 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 (22)를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 (22)는 실시예 1의 자성 토너 (1)에 비하여 불량한 저온 정착성을 나타내었고, 또한 정착 룰러의 오염에 의한 백색 화상 틀락을 초래하고, 정착 룰러에 대하여 정착 시트의 감김을 초래하였다.

<비교 예 5>

결합제 수지 19	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
실리실산 알루미늄 척률	0.5 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 23) ($D4 = 6.9 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 23을 외부에서 0.8 중량부의 양대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 양대전성 자성 토너 23을 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 23은 정착 룰러에 대하여 정착 시트의 감김을 초래하고, 또한 불량한 블로킹 방지 특성을 나타내었다.

<비교 예 6>

결합제 수지 20	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
모노아조 철 척률	2 중량부
아세틸아세톤 철 척률	1 중량부
폴리프로필렌 왁스 4	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 24) ($D4 = 7.2 \mu\text{m}$)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 24를 외부에서 0.8 중량부의 음대전성 클로이드 실리카 B와 혼합하여 음대전성 자성 토너 24를 제조하고, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 24는 실시예 2의 자성 토너 2에 비하여 불량한 저온 정착성을 나타내었다.

<비교 예 7>

결합제 수지 21	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
트리페닐메탄 레이크 안료	2 중량부
아세틸아세톤 철 척률	1 중량부
폴리에틸렌 왁스 1	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 25) (D4 = 6.9 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 25를 외부에서 0.8 중량부의 암대전성 클로이드 실리카 A와 혼합하여 암대전성 자성 토너 25를 제조하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 25는 실시예 1의 자성 토너 1에 비하여 초기 단계 및 50,000 번째 시트에서 불량한 저온 정착성, 고온 오프셋 방지 특성 및 흐림 억제 성능을 나타내었다. 또한 자성 토너 25는 감광 부재상에서의 토너 응착 및 정착 룰러의 오염에 기인한 백색 화상 틸락을 초래하였다.

<비교 예 8>

결합제 수지 22	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
모노아조 철 학률	2 중량부
폴리에틸렌 액스 4	6 중량부

상기 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 26) (D4 = 7.0 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 26를 외부에서 0.8 중량부의 암대전성 클로이드 실리카 B와 혼합하여 암대전성 자성 토너 26를 제조하고, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 자성 토너 26은 실시예 2의 자성 토너 2에 비하여 초기 단계 및 50,000 번째 시트에서의 불량한 고온 오프셋 방지 특성 및 흐림 억제 성능을 나타내었다.

<비교 예 9>

결합제 수지 23	100 중량부
사산화 삼철 1	90 중량부
실리실산 크롬 학률	2 중량부
폴리프로필렌 액스 4	6 중량부

전체 실린더 온도가 110°C로 설정되고, 실시예 1에서 사용된 동일한 이속 압출기에서 상기 각 성분을 혼련한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 흑색 미분말 (토너 27) (D4 = 7.2 μm)를 제조하였다.

100 중량부의 토너 27를 외부에서 0.8 중량부의 암대전성 클로이드 실리카 B와 혼합하여 암대전성 자성 토너 27를 제조하고, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

그 결과, 자성 토너 27은 분리 갈고리 혼적의 억제 및 정착 룰러 주변에 정착 시트의 감김과 관련하여 불량한 성능을 나타내었다.

四四

노년 드립

[FIG 2]

卷之三

설명의 호흡

상기 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 토너는 특정 점탄성을 갖기 때문에 저온 정착성과 오프셋 방지 특성이 우수하고, 고속 정착 시스템에 적합하게 사용할 수 있다. 토너의 THF-가용성 성분이 특히, 분자량 영역에서 성분의 할당에 관하여 특정 분자량 분포를 갖도록 설정되면, 정착성과 오프셋 방지 뿐만 아니라, 토너의 흐림 방지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

(5) 첨구의 범위

첨구할 1

(a) 160°C에서 8.0×10⁴ 내지 1.2×10⁵ Pa의 저장 모듈러스 G'(160°C),
 (b) 160°C에서 4.0×10⁴ 내지 6.0×10⁴ Pa의 손실 모듈러스 G''(160°C),
 (c) 160°C에서 0.1 내지 1.5의 손실 탄젠트 $\tan \delta(160^\circ\text{C}) = G''(160^\circ\text{C})/G'(160^\circ\text{C})$,
 (d) 190°C에서 6.0×10⁴ 내지 1.0×10⁵ Pa의 저장 모듈러스 G'(190°C),
 (e) 190°C에서 2.0×10⁴ 내지 4.0×10⁴ Pa의 손실 모듈러스 G''(190°C),
 (f) 190°C에서 0.05 내지 1.2의 손실 탄젠트 $\tan \delta(190^\circ\text{C}) = G''(190^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$,
 (g) $G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C}) = 0.5$ 내지 2.0, 및
 (h) $\tan \delta(160^\circ\text{C}) > \tan \delta(190^\circ\text{C})$ 를 포함한 점탄성을 나타내는, 적어도 결합제 수지, 왁스 및 촉색제를 함유하는 톤너.

첨구학 2

제 1 항에 있어서.

(a) 160°C에서 1.0×10⁴ 내지 1.0×10⁵ Pa의 저장 모듈러스 G'(160°C),
 (b) 160°C에서 5.0×10² 내지 5.0×10³ Pa의 손실 모듈러스 G''(160°C), 및
 (c) 160°C에서 0.1 내지 1.0의 손실 탄젠트 $\tan \delta(160°C) = G''(160°C)/G'(160°C)$ 을 갖는 트너

청구항 3

제 1 항에 있어서,

- (d) 190°C에서 8.0×10^3 내지 8.0×10^4 Pa의 저장 모듈러스 $G'(190^\circ\text{C})$,
- (e) 190°C에서 3.0×10^3 내지 3.0×10^4 Pa의 손실 모듈러스 $G''(190^\circ\text{C})$, 및
- (f) 190°C에서 0.06 내지 1.0의 손실 탄젠트 $\tan\delta(190^\circ\text{C}) = G''(190^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 를 갖는 토너.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

- (i) 80 내지 200°C의 온도 범위에서 $\tan\delta$ 의 최소값을 갖지 않는 토너.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

- (a) 160°C에서 1.0×10^3 내지 1.0×10^4 Pa의 저장 모듈러스 $G'(160^\circ\text{C})$,
- (b) 160°C에서 5.0×10^3 내지 5.0×10^4 Pa의 손실 모듈러스 $G''(160^\circ\text{C})$,
- (c) 160°C에서 0.1 내지 1.0의 손실 탄젠트 $\tan\delta(160^\circ\text{C}) = G''(160^\circ\text{C})/G'(160^\circ\text{C})$,
- (d) 190°C에서 8.0×10^3 내지 8.0×10^4 Pa의 저장 모듈러스 $G'(190^\circ\text{C})$,
- (e) 190°C에서 3.0×10^3 내지 3.0×10^4 Pa의 손실 모듈러스 $G''(190^\circ\text{C})$, 및
- (f) 190°C에서 0.06 내지 1.0의 손실 탄젠트 $\tan\delta(190^\circ\text{C}) = G''(190^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 를 갖고,
- (i) 80 내지 200°C의 온도 범위에서 $\tan\delta$ 의 최소값을 갖지 않는 토너.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

- (g) $G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 의 비가 0.6 내지 1.0인 토너.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

- (g) $G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$ 의 비가 0.7 내지 1.5인 토너.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역에 주 피크를 갖고, 1×10^5 내지 2×10^5 의 분자량 영역에 성분의 1.0 내지 5.0%(크로마토그램상의 면적비)가, 2×10^6 내지 5×10^6 의 분자량 영역에 성분의 1.0 내지 5.0%가, 5×10^6 내지 1×10^7 의 분자량 영역에 성분의 0.5 내지 5.0%가, 1×10^7 이상의 분자량 영역에 성분의 0.2 내지 6.0%가 들도록 하는 GPC 크로마토그램에 기준한 분자량 분포를 갖는 THF-불용성 성분을 함유하는 토너.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 및 액스가 1 내지 50 중량%의 THF-불용성 성분을 함유하는 토너.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 3×10^4 내지 4×10^4 의 분자량 영역에 주 피크를 갖고, 1×10^5 내지 2×10^5 의 분자량 영역에 성분의 1.0 내지 5.0%(크로마토그램상의 면적비)가, 2×10^6 내지 5×10^6 의 분자량 영역에 성분의 1.0 내지 5.0%가, 5×10^6 내지 1×10^7 의 분자량 영역에 성분의 0.5 내지 5.0%가, 1×10^7 이상의 분자량 영역에 성분의 0.2 내지 6.0%가 들도록 하는 GPC 크로마토그램에 기준한 분자량 분포를 갖고, 결합제 및 액스의 1 내지 50 중량%를 THF-불용성 성분으로서 함유하는 토너.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가, 2개 이상의 비닐기를 갖는 다관능성 비닐 단량체를 사용한 공중합: 1종 이상의 다관능성 단량체를 포함하는 단량체들을 사용한 중합합: 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합: 관능기를 갖는 제1 중합체와 미제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기를 갖는 제2 중합체 사이의 반응: 부가 중합체(들)의 중합에 의한 가교결합: 및 축합 중합체(들)의 부가 중합에 의한 가교결합으로 이루어진 군용에서 선택된 가교결합 반응을 통해 형성된 1종 이상의 가교결합을 포함하는 토너.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가, 결합제 수지의 제조시 형성된 제1 유형의 가교결합, 및 토너 제

조사 결합제 수지를 다른 토너 성분들과 용융 혼련시킬 때 형성된 제2 유형의 가교결합을 포함하는 토너.

첨구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 결합제 수지의 제조시, 및 토너 제조시 결합제 수지를 다른 토너 성분들과 용융 혼련시킬 때 형성된 제1 유형의 가교결합, 및 토너 제조시 결합제 수지를 다른 토너 성분들과 용융 혼련시킬 때 형성된 제2 유형의 가교결합을 포함하는 토너.

첨구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 제1 가교결합 반응을 통한 제1 유형의 가교결합을 갖는 수지를 제2 가교결합 반응시켜 형성된 2 유형 이상의 가교결합을 갖는 토너.

첨구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가, 산기를 갖는 수지를 반응성 화합물 또는 중합체와 반응시켜 제1 가교결합시킨 다음, 제2 반응성 화합물 또는 중합체를 통한 가교결합을 제공하도록 제2 가교결합시킴으로써 얻어지는 토너.

첨구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 제1 가교결합 반응에 의해 형성된 제1 유형의 가교결합 및 제2 가교결합 반응에 의해 형성된 제2 유형의 가교결합을 포함하며;

상기 제1 가교결합 반응은 다관능성 비닐 단량체를 사용한 풍증합; 1종 이상의 다관능성 단량체를 포함하는 단량체들을 사용한 증축합; 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합; 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기 를 갖는 제2 중합체 사이의 반응; 중합 개시제를 사용한 그래프트 반응; 부가 중합체(들)의 증축합에 의한 가교결합; 및 촉발 중합체(들)의 부가 중합에 의한 가교결합으로 이루어진 군 중에서 선택되며;

상기 제2 가교결합 반응은 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합; 및 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기 를 갖는 제2 중합체 사이의 반응으로 이루어진 군 중에서 선택되는 토너.

첨구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 제1 가교결합 반응에 의해 형성된 제1 유형의 가교결합 및 제2 가교결합 반응에 의해 형성된 제2 유형의 가교결합을 포함하며;

상기 제1 가교결합 반응은 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합; 및 관능기를 갖는 제1 중합체와 이 제1 중합체의 관능기와 반응성인 관능기 를 갖는 제2 중합체 사이의 반응으로 이루어진 군 중에서 선택되며;

상기 제2 가교결합 반응은 관능기와 반응할 수 있는 반응성 화합물을 통한 관능기를 갖는 중합체 분자의 관능기를 사이의 가교결합인 토너.

첨구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 제2 가교결합이 토너 제조시 결합제 수지와 다른 토너 성분들을 용융 혼련시킬 때 이루어지는 토너.

첨구항 19

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 에스테르 결합, 마이드 결합, 이미드 결합 또는 탄소-탄소 결합을 통해 결합하여 가교결합을 형성하는 관능기를 갖는 중합체 사슬을 포함하는 토너.

첨구항 20

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 산, 알코올, 아민, 미민, 에폭시드, 산 무수물, 케톤, 알데히드, 아미드, 에스테르, 락톤 및 턱탈로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 통해 결합하여 가교결합을 형성하는 관능기를 갖는 중합체 사슬을 포함하는 토너.

첨구항 21

제 1 항에 있어서, 상기 결합제가 글리시딜 화합물, 미민 화합물, 미민 화합물, 에폭시 화합물, 카르복실산 화합물, 알코올 화합물, 금속염, 금속 치를 및 유기금속 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 통해 결합하여 가교결합을 형성하는 산기를 갖는 중합체 사슬을 포함하는 토너.

첨구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 결합제 수지가 글리시딜 화합물을 통해 결합된 산기를 갖고, (i) 글리시딜기 합유 비닐 단량체 단위와 스티렌 단량체 단위를 포함하는 글리시딜기 합유 공중합체와 (ii) 산기 합유 비닐 단량체 단위와 스티렌 단량체 단위를 포함하는 산기 합유 공중합체 사이의 반응에 의해 형성된 중합체 사슬을 포함하는 토너.

첨구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 글리시딜기 합유 공중합체가 4×10^4 내지 10^5 의 중량 평균 분자량을 갖는 토너.

첨구항 24

제 22 항에 있어서, 상기 글리시딜기 할유 단량체가 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, β -메틸글리시딜 아크릴레이트, β -메틸글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르 및 알릴 β -메틸 글리시딜 에테르로 이루어진 군 중에서 선택되는 토너.

청구항 25

제 21 항에 있어서, 상기 글리시딜 화합물이 산기 1을당 0.05 내지 10 당량으로 사용되는 토너.

청구항 26

제 21 항에 있어서, 상기 금속염 또는 금속 치물이 Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Hg^+ 및 Cu^+ 로 이루어진 군 중에서 선택된 1가 금속 이온을 포함하는 토너.

청구항 27

제 21 항에 있어서, 상기 금속염 또는 금속 치물이 Be^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 로 이루어진 군 중에서 선택된 2가 금속 이온을 포함하는 토너.

청구항 28

제 21 항에 있어서, 상기 금속염 또는 금속 치물이 Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Co^{3+} , Ce^{4+} , Ni^{4+} , Cr^{4+} 및 V^{4+} 로 이루어진 군 중에서 선택된 3가 금속 이온을 포함하는 토너.

청구항 29

제 21 항에 있어서, 상기 금속염 또는 금속 치물이 Ti^{4+} 또는 Zr^{4+} 의 4가 금속 이온을 포함하는 토너.

청구항 30

제 1 항에 있어서, 상기 결합제 수자가 2개 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 가교결합성 비닐 단량체에 의해 형성된 가교결합을 포함하는 토너.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 상기 가교결합성 비닐 단량체가 다른 비닐 단량체 100 중량부당 0.01 내지 5.0 중량부로 사용되는 토너.

청구항 32

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 200 내지 1200의 수평균 분자량(M_n), 300 내지 3600의 중량 평균 분자량(M_w) 및 최대 3의 M_w/M_n 비를 제공하는 분자량 분포를 갖는 토너.

청구항 33

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 250 내지 1000의 수평균 분자량(M_n), 350 내지 3000의 중량 평균 분자량(M_w) 및 최대 2.5의 M_w/M_n 비를 제공하는 분자량 분포를 갖는 토너.

청구항 34

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 70 내지 155°C의 융점을 갖는 토너.

청구항 35

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 75 내지 140°C의 융점을 갖는 토너.

청구항 36

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 500 mPa/s 미하의 150°C에서의 융융 점도를 갖는 토너.

청구항 37

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 500 mPa/s 미하의 140°C에서의 융융 점도를 갖는 토너.

청구항 38

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 결합제 수자 100 중량부당 0.1 내지 15 중량부로 함유되는 토너.

청구항 39

제 1 항에 있어서, 상기 확스가 결합제 수자 100 중량부당 0.5 내지 12 중량부로 함유되는 토너.

청구항 40

제 1 항에 있어서, 학색제로서 자성 물질을 함유하는 자성 토너인 토너.

청구항 41

제 40 항에 있어서, 상기 자성 물질이 2㎛ 미하의 수평균 입도를 갖는 자성 입자를 포함하는 토너.

청구항 42

제 40 항에 있어서, 상기 자성 률질이 $7.96 \times 10^3 \text{ kA/m}$ 을 인가하여 측정했을 때 1.6 내지 23.9 kA/m 의 보자력(Hc), 50 내지 200 Am^2/kg 의 포화 자화(σ_s), 및 2 내지 20 Am^2/kg 의 잔류 자화(σ_r)를 갖는 자성 입자를 포함하는 토너.

청구항 43

제 40 항에 있어서, 결합제 수지 100 중량부당 20 내지 200 중량부의 자성 률질을 함유하는 자성 토너인 토너.

청구항 44

제 1 항에 있어서, 4 내지 10 kg 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 토너.

청구항 45

제 1 항에 있어서, 외부로부터 배합된 실리카 미분말을 함유하는 토너.

청구항 46

(1) 화상 보유 부재 상의 정전 잠상을 토너로 현상하여 화상 보유 부재 상에 토너상을 형성하는 현상 단계,

(2) 상기 화상 보유 부재 상에 형성된 토너상을 중간 전사 부재를 통하여나 중간 전사 부재를 통하여하지 않고 기록 매체 상으로 전사시키는 전사 단계, 및

(3) 기록 매체로 전사된 토너상을 기록 매체 상에 열 정착시키는 정착 단계를 포함하는 화상 형성 방법으로서,

상기 토너가 적어도 결합제 수지, 악스 및 척색제를 포함하며,

(a) 160°C에서 8.0×10^2 내지 $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 의 저장 모듈러스 G'(160°C),

(b) 160°C에서 4.0×10^2 내지 $6.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 손실 모듈러스 G''(160°C),

(c) 160°C에서 0.1 내지 1.5의 손실 탄젠트 $\tan \delta(160^\circ\text{C}) = G''(160^\circ\text{C})/G'(160^\circ\text{C})$,

(d) 190°C에서 6.0×10^2 내지 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 의 저장 모듈러스 G'(190°C),

(e) 190°C에서 2.0×10^2 내지 $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 손실 모듈러스 G''(190°C),

(f) 190°C에서 0.05 내지 1.2의 손실 탄젠트 $\tan \delta(190^\circ\text{C}) = G''(190^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C})$,

(g) $G'(160^\circ\text{C})/G'(190^\circ\text{C}) = 0.5$ 내지 2.0, 및

(h) $\tan \delta(160^\circ\text{C}) > \tan \delta(190^\circ\text{C})$ 를 포함한 점탄성을 나타내는 화상 형성 방법,

청구항 47

제 46 항에 있어서, 상기 현상 단계에서 화상 보유 부재 상에 보유된 정전 잠상을, 화상 보유 부재의 반대편에 배치된 현상제 담지 부재 상에 현상제층 두께 조절 수단에 의해 조절된 두께로 담지된 토너를 포함하는 일정분계 현상제층으로 현상시키는 방법.

청구항 48

제 47 항에 있어서, 상기 현상제 담지 부재 상의 일정분계 현상제층이 현상 영역에서 화상 보유 부재와 현상제 담지 부재의 표면 사이의 최소 간격보다 더 작은 두께로 형성되는 방법.

청구항 49

제 48 항에 있어서, 상기 현상 단계에서 정전하상이 현상제 담지 부재에 바이어스 전압의 인가함에 현상되는 방법.

청구항 50

제 49 항에 있어서, 상기 바이어스 전압이 직류 전압과 중첩된 교류 전압을 포함하는 방법.

청구항 51

제 46 항에 있어서, 상기 화상 보유 부재가 전자사진 감광 부재를 포함하는 방법.

청구항 52

제 51 항에 있어서, 상기 화상 보유 부재가 비정질 실리콘, 유기 광전도체 및 셀레늄으로 미투어진 군 중에서 선택된 광전도체를 포함하는 방법.

청구항 53

제 46 항에 있어서, 상기 화상 보유 부재가 비정질 실리콘 및 유기 광전도체 중에서 선택된 광전도체를 포함하는 방법.

첨구항 54

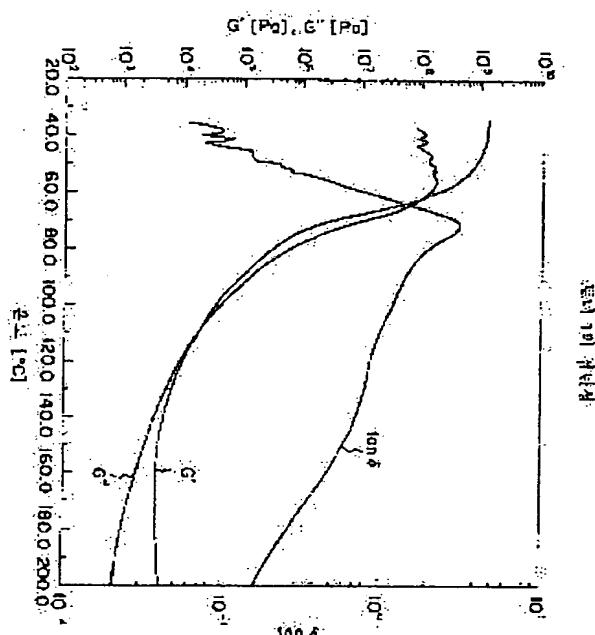
제 46 항에 있어서, 200mm/초 이상의 프로세스 속도로 작동하는 방법

첨구항 55

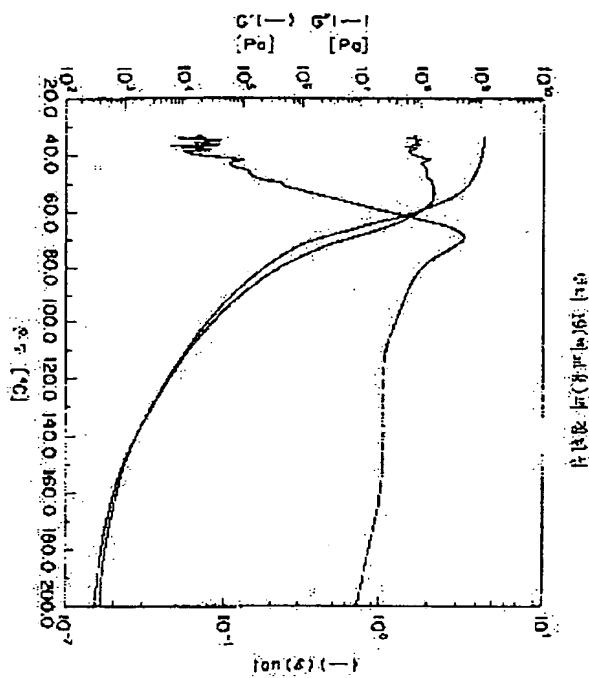
제 46 항에 있어서, 상기 토너가 제 2 항(내지 제 45 항) 중 어느 한 항에 따른 토너인 방법

도면

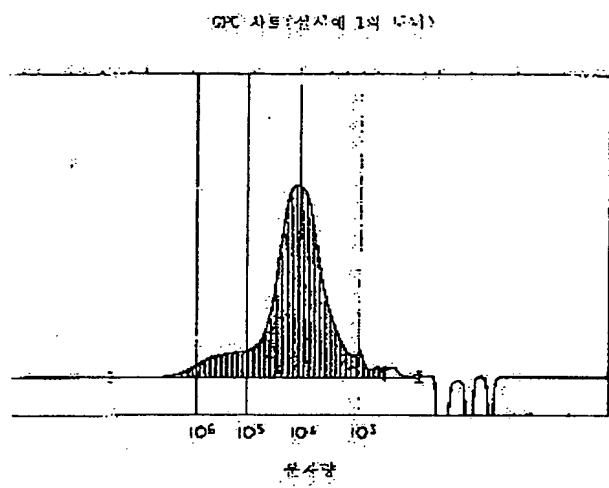
도면 1



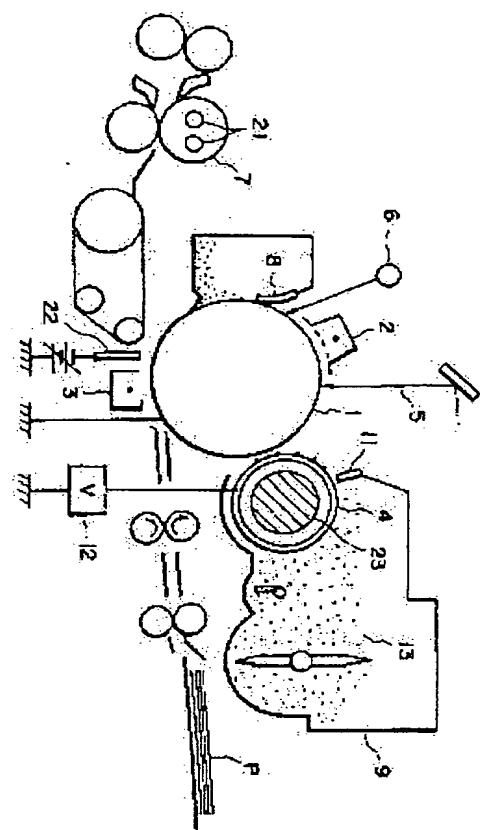
도면2



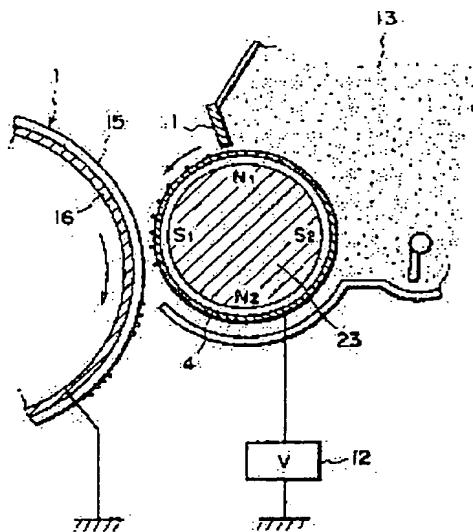
도면3



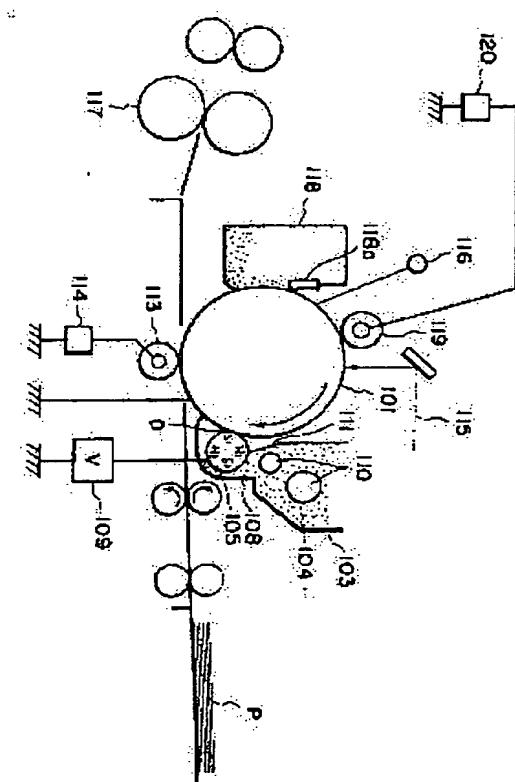
五五

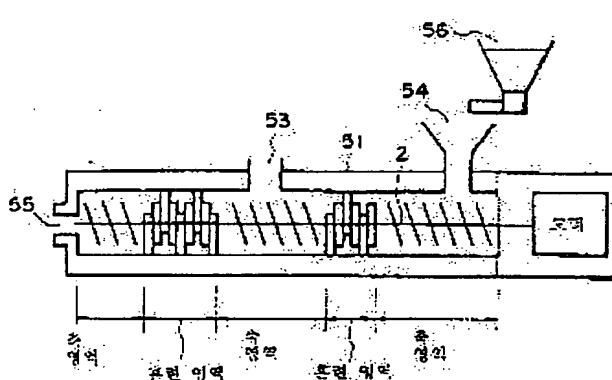
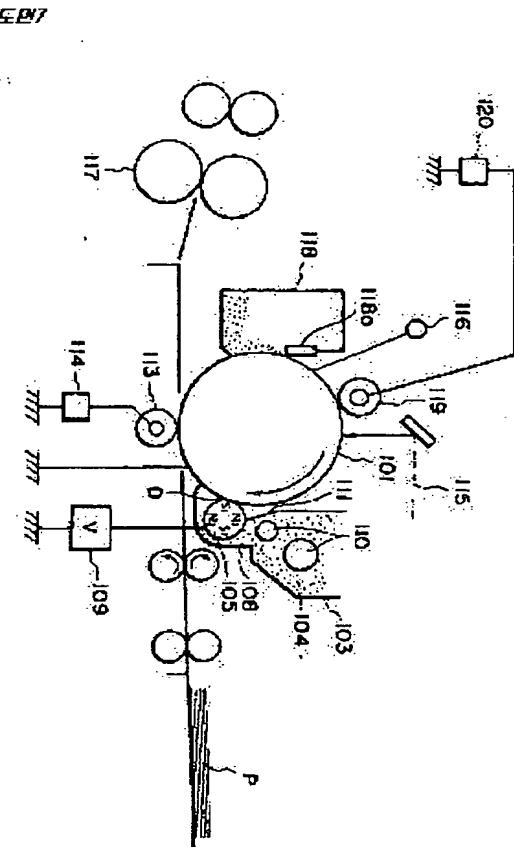


五〇五



五〇六

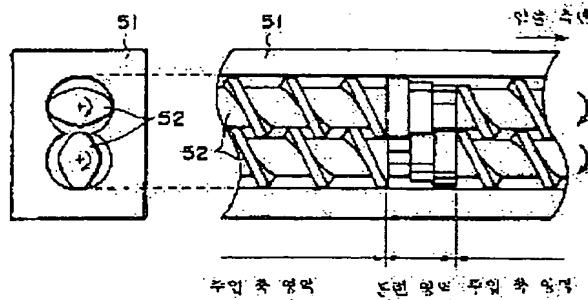




51: 가쁜 신령터
52: 깨는
53: 죄는

54. ৰঞ্জ নোট
55. পুরুষ স্টু
56. পুরুষ স্টু

도면9



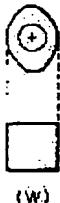
도면10



도면11



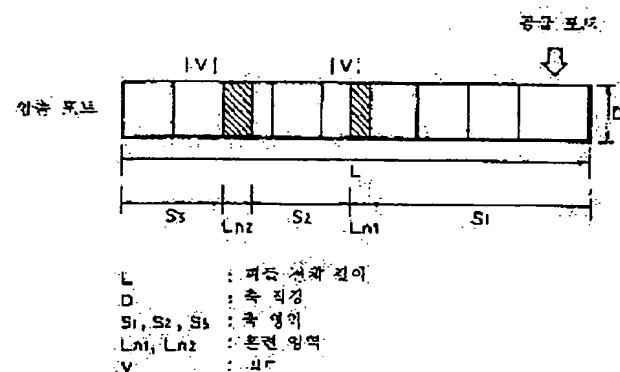
도면12



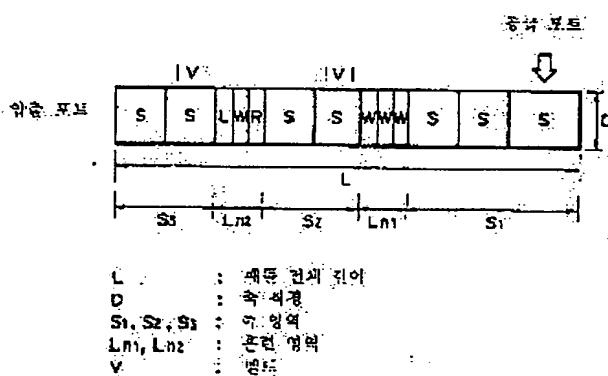
도면13



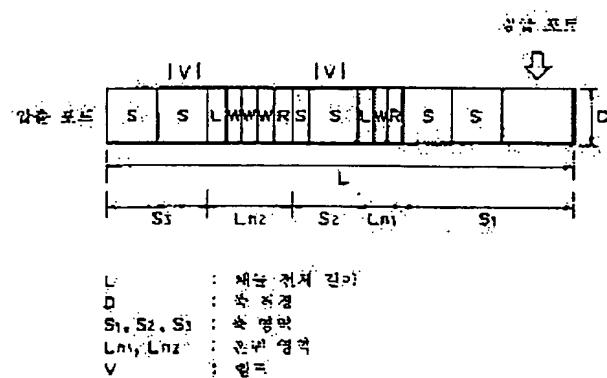
도면14



도면15



五經考



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.